

Gertrud Dischinger

SCHICHTSILICATKOMPLEXE
VON GLYCERIDEN, LECITHINEN
UND PHYTOLDERIVATEN
ALS LIPID-BILAYER-MODELLE

*Diss. München
1983*





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554012_0002

SCHICHTSILICATKOMPLEXE VON
GLYCERIDEN, LECITHINEN UND PHYTOLDERIVATEN
ALS LIPID-BILAYER-MODELLE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Gertrud Dischinger
aus
Passau

München 1983

1. Berichterstatter: Professor Dr. A. Weiß
2. Berichterstatter: Professor Dr. H. P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 9. 8. 1983

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Inhaltsübersicht	1
B. Problemstellung	17
C. Das Modellsystem: Glimmerartige Schichtsilicate als Matrix für Lipidbilayerschichten	24
1. Struktur der glimmerartigen Schichtsilicate ...	24
2. n-Alkylammonium-Schichtsilicate	29
3. Komplexverbindungen der n-Alkylammonium- Schichtsilicate mit organischen Neutral- molekülen	32
4. Strukturänderungen in Alkanolkomplexen von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten in Abhängig- keit von der Temperatur	37
D. Materialien und Methoden	44
1. Verwendete glimmerartige Schichtsilicate	44
2. Darstellung der einzutauschenden kationischen Tenside	45
2.1. n-Alkylammoniumchloride	45
2.2. Dihydrophytylammoniumchlorid	46
3. Darstellung der homoionischen Schichtsilicate durch Kationenaustausch	50
3.1. n-Alkylammonium-Schichtsilicate	50
3.2.1. Dihydrophytylammonium-Beidellit	51
3.2.2. Dihydrophytylammonium-Vermiculite	53
4. Zur Komplexbildung eingesetzte organische Verbindungen	55
4.1. Aus dem Handel bezogene Verbindungen	55
4.2. Durch Hydrierung gewonnene Verbindungen ..	58
5. Darstellung der Intercalationskomplexe durch Einlagerung in die homoionischen n-Alkylammo- nium-Schichtsilicate	59
5.1. Komplexbildung mit Mono-, Di- und Tri- glyceriden	59

5.2. Komplexbildung mit synthetischen Lecithinen	60
5.3. Einlagerung eines natürlichen Lecithin- gemisches: Eilecithin	61
5.4. Komplexbildung mit Phytol, Phytolderivaten und -Abkömmlingen	62
5.4.1. Direkte Einlagerung flüssiger Kompo- nenten	62
5.4.2. Einlagerung aus Lösung	63
5.4.3. Einlagerung von Chlorophyll	64
5.4.4. Einlagerung von Chlorophyll/Lipid- Mischungen	64
5.5. Intercalationskomplexe des Dihydrophytyl- ammonium-Beidellit mit n-Alkanolen und mit Dihydrophytol	65
6. Untersuchungsmethoden	66
6.1. Röntgenographische Methoden	66
6.1.1. Röntgenaufnahmen nach DEBYE-SCHERRER ...	66
6.1.2. Untersuchungen mit dem Röntgendiffrakto- meter	67
6.2. Reinheitsprüfung mit der Hochdruck- Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)	70
6.3. UV-Spektroskopie	71
E. Ergebnisse und Diskussion	72
I. 1. Komplexverbindungen der n-Alkylammonium-Schicht- silicate mit Glyceriden und Lecithinen	72
1.1. Ergebnisse mit Mono-, Di- und Triglycerid- komplexen von n-Alkylammonium-Schicht- silicaten	73
1.2. Ergebnisse in Abhängigkeit von der Temperatur	76
1.3. Temperaturabhängigkeit der Triglycerid- komplexe von n-Alkylammonium-Beidelliten .	78
1.3.1. Schichtabstände bei Raumtemperatur	98
1.3.1.1. Triglyceridkomplexe mit gleicher Kettenlänge in Kation und Fettsäure- rest ($n_C = n_X$)	99

Literaturübersicht: Strukturprinzipien bei Glyceriden und Glyceridfilmen	102
1.3.1.2. Triglyceridkomplexe mit ungleicher Kettenlänge in Kation und Fettsäure- rest ($n_C \neq n_X$)	112
1.3.2. Der Verlauf der Schichtabstände der β -Phasen bei Temperaturerhöhung	120
1.3.3. Der α -Phasenbereich	124
1.3.4. Die β/α -Umwandlung und die damit ver- bundenen Schichtabstandsänderungen	129
1.4. Temperaturabhängigkeit der Mono-, Di- und Triglyceridkomplexe von n-Alkylammonium- Montmorilloniten	136
1.4.1. Monoglyceridkomplexe	136
1.4.2. Diglyceridkomplexe	141
1.4.3. Triglyceridkomplexe	146
1.4.4. Vergleich der Mono-, Di- und Triglycerid- komplexe von n-Alkylammonium-Montmorillo- niten	154
1.5. Stöchiometrische Betrachtung der Zusammen- setzung des Schichtzwischenraums von Triglyceridkomplexen	160
1.5.1. Flächenbedarf des Glycerolrestes und Querschnittsflächen der Fettsäurereste .	161
1.5.2. Abschätzung der Zusammensetzung der Triglyceridkomplexe	165
1.5.3. Abschätzung des Hohlraumvolumens im Schichtzwischenraum	167
1.6. Zusammenfassende Diskussion der Schicht- abstände und Kettenlängendifferenzen	172
1.7. "Tieftemperaturphasen" mit niedrigen Schichtabständen	178
1.8.1. Triglycerid-Mangel-Komplexe	187
1.8.2. Temperaturabhängigkeit der Triglycerid- Mangel-Komplexe ($n_C - n_X = + 2$)	191

1.9. Einfluß der Schichtladung: Vergleich der Triglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten und -Beidelliten	198
1.10. Einfluß des Reinheitsgrades der eingesetzten Triglyceride	211
1.11. Abschließende Betrachtung der Triglyceridkomplexe im Vergleich zu Literaturergebnissen	220
2. Komplexverbindungen von n-Alkylammonium-Montmorilloniten mit Lecithinen	224
2.1. Literaturübersicht	224
2.2. Ergebnisse mit Lecithinen	234
2.3. Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der Lecithinkomplexe	235
2.3.1. Die β -Phasen der Lecithinkomplexe	250
2.3.2. Die α -Phasen der Lecithinkomplexe	262
2.3.3. Die β/α -Umwandlungen in Lecithinkomplexen	266
2.4. Einfluß von Wasserüberschuß auf die Schichtabstände der Lecithinkomplexe	269
2.5. Stöchiometrie der Lecithinkomplexe	272
2.5.1. Abschätzung der Zusammensetzung der Lecithinkomplexe	272
2.5.2. Abschätzung des Hohlraumvolumens im Schichtzwischenraum	274
2.5.3. Flächen- und Volumbedarf der Phosphatidylcholinglycerolreste	281
2.6.1. Lecithin-Mangel-Komplexe	284
2.6.2. Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der Lecithin-Mangel-Komplexe	289
2.7.1. Komplexverbindungen mit Eilecithin	297
2.7.2. Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände bei Eilecithinkomplexen	299
2.8. Vergleich der Lecithin-Schichtsilicat-Komplexe mit freien Lecithinverbänden	307
2.9. Vergleich von Lecithin-, Glycerid- und Alkanolkomplexen	311

II. Komplexverbindungen von Phytol und Phytolderivaten mit n-Alkylammonium-Schichtsilicaten	322
1. Ergebnisse an Phytolkomplexen	324
1.1. Schichtabstände der Phytol- und Dihydro-phytolkomplexe bei Raumtemperatur	324
1.2. Schichtabstände der Komplexe von Dihydro-phytylammonium-Beidellit mit Dihydrophytol und mit n-Alkanolen	326
1.3. Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der Phytol- und Dihydrophytolkomplexe	328
1.4. Zur Stöchiometrie der phytolhaltigen Schichtsilicatkomplexe	335
2. Diskussion der Ergebnisse	337
2.1. Lateraler Platzbedarf der Phytolketten ...	339
2.2. Anordnungsmöglichkeiten für die Phytolketten	341
2.3. Helixkonformationen	342
2.4. Einfluß der Kationen: Abstandsbestimmende Paarungen und Kombinationswahrscheinlichkeiten für Phytol- und Kationenketten	349
2.4.1. Montmorillonit-Komplexe	352
2.4.2. Beidellit-Komplexe	354
2.4.3. Batavit- und Vermiculit-Komplexe	357
2.5. Alkanolkomplexe von Dihydrophytylammonium-Beidellit	361
3.1.1. Komplexverbindungen von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten mit Vitamin K_1	373
3.1.2. Temperaturabhängigkeit der Vitamin K_1 -Komplexe	375
3.2. Diskussion der Vitamin K_1 -Komplexe	380
4. Intercalationskomplexe der n-Alkylammonium-Schichtsilicate mit Phytolanalogen und verwandten Verbindungen	385
5. Versuche zur Komplexbildung von Chlorophyll mit n-Alkylammonium-Schichtsilicaten	395

5.1. Ergebnisse mit "Chlorophyll-Komplexen"	
von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten	396
5.2. Intercalationsversuche von Lipid/Chlorophyll-	
Mischungen	402
- Intercalation von äquimolaren Mischungen	
von Chlorophyll mit Glycerinmonooleat und	
mit Glycerindioleat	402
- Intercalation einer äquimolaren Mischung	
von Chlorophyll mit Eilecithin	408
F. Anhang	411
G. Literaturverzeichnis	429

A. Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, neue Lipidbilayer-Komplexe von Schichtsilicaten darzustellen und über röntgenographische Untersuchungen Erkenntnisse hinsichtlich ihrer Struktur und ihres Phasenverhaltens zu gewinnen. Im Mittelpunkt stehen hier als Lipidkomponenten die Phospholipide, die auch als Membranbilayer in biologischen Systemen eine zentrale Rolle spielen. Aus der großen möglichen Anzahl der Phospholipide wurden gesättigte Lecithine mit einheitlichen Fettsäureresten ausgewählt. Wegen des komplizierten Baues dieser Systeme wurden auch Komplexe mit den wesentlich einfacheren Glyceriden, vor allem mit Triglyceriden untersucht.

Eine besondere Bedeutung hinsichtlich der Membraneigenschaften haben phytolhaltige Bilayerstrukturen. In diesem Zusammenhang wurden Intercalationskomplexe mit Phytol und Phytolderivaten auf ihr Bilayerverhalten hin untersucht.

Der Vorteil von Schichtsilicaten als Matrix für Lipidbilayer-Strukturen liegt in der relativ einfachen Präparation und Handhabung. Wegen der periodischen Stapelung der Schichten in diesen Komplexen können Dicken und Dickenänderungen der Lipidbilayer sehr genau gemessen werden.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- I. 1. Alle untersuchten Glyceride bilden mit n-Alkylammonium-Schichtsilicaten Intercalationskomplexe mit Bilayercharakter. Das Phasenumwandungsverhalten ähnelt dem der entsprechenden Alkanolkomplexe: mit steigender Temperatur ändert sich der Schichtabstand zunächst nur wenig; bei einer bestimmten Sprungtemperatur $T_{\beta/\alpha}$ nimmt er dann stark ab unter Verminderung der Packungsdichte (= β/α -Umwandlung).



Bilayerstrukturen und Phasenverhalten der Glyceridkomplexe sind abhängig davon, ob es sich um Mono-, Di- oder Triglyceridkomplexe handelt.

2. Bei konstanter Differenz der Kettenlängen von Kation (n_C) und Fettsäurerest der Triglyceride (n_X) läßt sich mit steigender C-Atomzahl in den Ketten eine systematische Zunahme der Schichtabstände erkennen. Der Zusammenhang läßt sich durch die Geradengleichungen $d = a \cdot n_X + b$ (Å) beschreiben. Für $n_C - n_X = \text{const.} = 0, \pm 2, \pm 4, \pm 6, \pm 8, \pm 10, \pm 12$ erhält man eine mittlere Steigung

$$\bar{a} = 2.082 \pm 0.024 \text{ Å.}$$

Die Steigung ist im gesamten Existenzbereich der β -Phasen von der Temperatur kaum abhängig. Der Achsenabschnitt b ändert sich dagegen mit der Temperatur stark. Für Raumtemperatur steigt er von $n_C - n_X = -12$ bis $+12$ von 13.5 Å auf 24.1 Å an.

Der Mittelwert für den Korrelationskoeffizienten $\bar{r}^2$ für die 13 Geraden beträgt

$$\bar{r}^2 = 1.000 \pm 0.000.$$

Insgesamt wurden mit diesen Geraden 63 verschiedene Komplexsysteme erfaßt, so daß aus der gemeinsamen Steigung sichere Folgerungen gezogen werden können.

3. In den β -Phasen der Triglyceridkomplexe haben die Alkylketten all-anti-Konformation und sind unter $55-56^\circ$ zur Silicatschicht geneigt.

Im Gegensatz zu den freien Triglyceriden, die in cis-trans-Konformation (Stimmgabelkonformation) vorliegen, wird in den Komplexen eine all-cis-Konformation begünstigt, bei der die Glycerolreste an die Silicatschicht angrenzen. Ähnliche Strukturen werden für Triglycerid-Monoschichten auf wässriger Oberfläche postuliert.

4. In Komplexen, in denen die Alkylketten der Kationen (n_C) um 2-4 C-Atome länger sind als die der Fettsäurereste (n_X) der Triglyceride ($n_C - n_X = +2$ bzw. $+4$) ist die Kettenpackungsdichte besonders hoch; mit $n_C - n_X = +2$ sind die

Kationen noch geringfügig kürzer als die Triglyceridmoleküle, mit $n_C - n_X = + 4$ sind sie dagegen schon etwas länger.

5. Für $n_C - n_X = + 2$ lassen sich die Schichtabstände bei Raumtemperatur der sechs verschiedenen Komplexe beschreiben durch die Geradengleichung

$$d = 2.082 \cdot n_X + 19.2 \text{ \AA} \text{ mit } r^2 = 1.000;$$

für $n_C - n_X = + 4$ lautet die entsprechende, ebenfalls aus sechs Komplexen entstandene Gleichung

$$d = 2.082 \cdot n_X + 19.65 \text{ \AA} \text{ mit } r^2 = 1.000.$$

Daraus läßt sich unter Berücksichtigung der Van der Waals-Dicke der Silicatschicht, der Van der Waals-Abstände der Methylen­gruppen in der Bilayermitte und der Eintauchtiefe der N-Atome der n-Alkylammoniumkationen ableiten, daß die Glycerolreste sehr flach auf der Silicatschicht liegen; sie tragen zum Schichtabstand mit einer Höhe von 3.2 bis 3.6 Å pro Glycerolrest bei.

6. Sind die Kationen etwas länger als die Triglyceridmoleküle, so wird - bei nicht zu großem Unterschied - eine Verzahnung der überstehenden Kationkettenteile in der Bilayermitte bevorzugt. Der Schichtabstand wird in diesen Fällen von der Länge übereinanderliegender Kationen und Triglyceridmoleküle bestimmt.

Enthalten die Kationenketten wesentlich mehr C-Atome als die Fettsäureketten ($n_C - n_X > 8$), dann legen sich die überstehenden Kettenteile flach auf die Methylen­gruppen der Triglyceridschichten in der Zwischenraummitte. Dadurch können Hohlräume verkleinert werden, die bei so langen Kationenketten auch bei Verzahnung gebildet werden müßten.

7. Sind die Kationen nur wenig kürzer als die Triglyceridmoleküle, so ist die Höhe der Triglyceridbilayer abstandsbestimmend. Beträgt der Unterschied mehr als 4 C-Atome ($n_C - n_X = - 4$), dann wird die Struktur aus all-anti-Alkylketten instabil, weil zu große Hohlräume entstehen müßten. In diesen Fällen wird eine Verkürzung der Trigly-

ceridketten über Kinkenbildung günstiger. Trotz dieser Verkürzung müssen aber noch Hohlräume in die Strukturen eingebaut sein.

8. Auch die "long spacing"-d-Werte der freien Triglyceride lassen sich durch eine Geradengleichung in ihrer Abhängigkeit von der Länge der Fettsäurereste darstellen. Sie lautet

$$d = 2.251 n_x + 4.24 \text{ \AA} \text{ mit } r^2 = 1.000.$$

Die Steigung entspricht einem Neigungswinkel von 62.8° , wenn die Alkylketten all-anti-Konformation haben.

9. Die Schichtabstände der β -Phasen von Diglyceridkomplexen sind nur wenig höher als die der entsprechenden Triglyceridkomplexe. Die Unterschiede werden mit zunehmender Kettenlänge geringer, weil der Einfluß der polaren Gruppe in zunehmendem Maß durch die Wechselwirkung zwischen den Alkylketten überspielt wird.
10. Für Monoglyceridkomplexe konnten keine systematischen Zusammenhänge abgeleitet werden, weil nur Monopalmitin und Monostearin in hinreichender Kettenreinheit zur Verfügung standen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß in diesen Komplexen die Alkylketten senkrecht zur Silicatschicht stehen.
11. Die Umwandlungstemperaturen $T_{\beta/\alpha}$ sind stark abhängig von der Länge des Kations im Vergleich zur Länge des Glyceridmoleküls, und damit von der Packungsdichte bzw. vom Volumen der zwangsweise auftretenden Hohlräume im Schichtzwischenraum. Sie stehen in keinem einfachen Zusammenhang mit den Schmelzpunkten der freien Triglyceride. Selbst für annähernd gleiche Länge von Kation und Triglyceridmolekül liegt bei den Schichtsilicaten $T_{\beta/\alpha}$ um etwa $10-25^\circ\text{C}$ höher.
12. Die Umwandlungstemperaturen sind bei den Triglyceridkomplexen am höchsten, bei den Monoglyceridkomplexen am kleinsten. Dabei ist die Differenz zwischen Mono- und

Diglyceridkomplexen meist wesentlich höher als die zwischen Di- und Triglyceridkomplexen.

13. Für konstante Differenzen $n_C - n_X$ stehen die Schichtabstandsänderungen bei der β/α -Umwandlung wieder in linearem Zusammenhang mit der Alkylkettenlänge. Die Steigung beträgt $0.75 \pm 0.04 \text{ \AA}$, d.h. pro C-Atom in der Bilayer ergibt sich eine Abstandsverkürzung von $0.5 \cdot (0.75 \pm 0.04) \text{ \AA}$.
14. In den α -Phasen stellt sich durch Auspressen von Triglycerid und durch Neuorientierung wahrscheinlich eine Gaucheblock-Struktur ein. Beobachtungen sprechen dafür, daß der Übergang in die α -Phase durch Konformationsänderungen in den Ketten zumindest eingeleitet wird.
15. Mit steigender Temperatur bildet sich aus dieser Gaucheblock-Struktur in den α -Phasen wahrscheinlich eine Anordnung, in der die Alkylketten der Triglyceridmoleküle wieder all-anti-Konformation haben. Die Steigung der Geradengleichungen $d\alpha = f(n_X)$ spricht dafür, daß hier ein Neigungswinkel von ca. 31° zur Silicatschicht bevorzugt ist. Der bimolekulare Aufbau im Schichtzwischenraum bleibt dabei erhalten.
16. Die Schichtabstände in den α -Phasen sind bei gegebenem $n_C : n_X$ -Verhältnis für Mono-, Di- und Triglyceridkomplexe sehr ähnlich, so daß man annehmen kann, daß für die α -Phasen weitgehend gleiche Verhältnisse herrschen, unabhängig vom Veresterungsgrad am Glycerolrest.
17. Im Schichtzwischenraum der Beidellitkomplexe mit Triglyceriden treffen in den β -Phasen auf eine Kationkette etwa 2.9 Fettsäureketten bzw. knapp ein Triglyceridmolekül. In den α -Phasen beträgt das Verhältnis von Kationketten zu Triglyceridmolekülen ungefähr 1 : 0.5.
18. Der Flächenbedarf pro Triglyceridmolekül beträgt in der β -Phase etwa $82 \text{ \AA}^2$, mindestens aber $69 \text{ \AA}^2$. In den α -

Phasen ist dieser Flächenbedarf auf ca. $130 \text{ \AA}^2$ erhöht (mindestens $83\text{--}98 \text{ \AA}^2$).

Für den Flächenbedarf der Triglyceride werden in der Literatur nur zum Teil ähnliche Werte angegeben. Die vorliegenden Komplexverbindungen lassen sich noch am besten mit Triglycerid-Monolayerstrukturen vergleichen. Für diese werden unterhalb der Umwandlung in die flüssig-kristalline Phase Flächenwerte von $92\text{--}93 \text{ \AA}^2$ angegeben. Im flüssig-kristallinen Zustand wird ein Flächenbedarf von $112\text{--}113 \text{ \AA}^2$ berichtet. In freien kristallinen Triglyceriden ist die Packungsdichte prinzipiell höher als in den vorliegenden Komplexen.

19. Die α -Phasen der Triglyceridkomplexe unterscheiden sich deutlich von den α -Formen freier Triglyceride. Bei letzteren soll es sich um sogenannte flüssig-kristalline Strukturen handeln, in denen die Ketten nur noch Vorzugsorientierung senkrecht zur Bilayerenebene aufweisen. Bei den α -Phasen der Silicatkomplexe handelt es sich dagegen um relativ gut geordnete Strukturen mit stark geneigten Ketten. Derartige Neigungswinkel wurden an freien Triglyceriden noch nicht beobachtet.
20. Bei großen Differenzen in den Längen der Alkylketten von Kation und Triglycerid treten Besonderheiten auf, die wahrscheinlich mit einer Kettenfaltung zusammenhängen.
21. Eine scheinbare Sonderstellung der Tricaprin-Montmorillonitkomplexe beruht wahrscheinlich darauf, daß hier bereits bei Raumtemperatur eine α -Form vorliegt. Bei den höher geladenen Beidellitkomplexen befindet man sich wahrscheinlich gerade im Übergang von β nach α .
22. Versuche zur Herstellung von Triglycerid-Mangel-Komplexen zeigen eindeutig, daß kein lückenloser Übergang besteht. Es existiert ein Zweiphasengebiet. Eine der beiden Phasen entspricht einer β_1 -Struktur, die durch einige Kinken gegenüber β_0 verkürzt ist. Die zweite Phase mit einem erheblich niedrigeren Schichtabstand wäre mit der Annahme einer Monolayerstruktur vereinbar.

23. Ein durch Glyceridmangel eingestelltes Zweiphasengebiet geht beim Aufheizen in ein homogenes einphasiges α -Struktursystem über. Die Umwandlungstemperaturen sind im Vergleich zu quantitativ aufgefüllten Phasen etwas erhöht. Das Verhalten beweist, daß die α -Phasen typische Hochtemperaturphasen sind und nicht einfache Defizit- oder Mangelphasen.
24. Ein Vergleich entsprechender Montmorillonit- und Beidellitkomplexe zeigt, daß sich die unterschiedliche Schichtladung in Details stark auf das Verhalten der Glyceridkomplexe auswirken kann, vor allem bei großen Kettenlängendifferenzen bei Kation und Glycerid.
25. Modelluntersuchungen haben gezeigt, daß sich auch Kettenunreinheit der Komplexbildner oder Verunreinigungen durch freie Fettsäuren stark auf experimentelle Einzelheiten auswirken können.

- II. 1. Auch Lecithine bilden mit n-Alkylammonium-Montmorilloniten definierte Intercalationskomplexe, in denen das Lecithin Bilayerstrukturen ausbildet. Ihr Verhalten weicht charakteristisch von dem der entsprechenden Alkanol- bzw. Glyceridkomplexe ab. Die Schichtabstände der Lecithinkomplexe sind jeweils am höchsten. Die Unterschiede werden umso größer, je länger die Alkylketten im Lecithin sind.
2. Auch die Lecithin-Intercalationskomplexe zeigen temperaturabhängige Phasenumwandlungen, die man teilweise wieder typischen β - bzw. α -Phasen zuordnen kann.
 3. In den β -Phasen der Lecithin-Montmorillonitkomplexe nimmt der Schichtabstand ähnlich wie bei den Triglycerid-Montmorillonitkomplexen bei steigender Temperatur um mehrere Å ab. Bei den Lecithinkomplexen erfolgt die Abnahme in recht gut ausgeprägten Stufen mit einer Stufenhöhe von 0,8-1,2 Å. Sie sind auf die Ausbildung von Pechhold-Kinken

zurückzuführen. Die Gesamtabnahme der Schichtabstände von Raumtemperatur bis zur α -Phase ist für die Lecithin-, Glycerid- und Alkanolkomplexe relativ ähnlich, und zwar sowohl für die Montmorillonit- als auch für die Beidellitkomplexe. Sie schwanken mit einer maximalen Abweichung von $\pm 1.5 \text{ \AA}$ um einen Mittelwert. Die Schichtabstandsabnahmen sind daher unabhängig vom polaren Rest im wesentlichen durch Änderungen im Alkylkettenbereich bestimmt.

4. Die Umwandlungstemperaturen sind in jedem Fall umso höher, je länger die Alkylketten im System werden und je weniger Störungen (Kinken, Verzahnungen, Hohlräume) in die Struktur im Schichtzwischenraum eingebaut sind. Sie sind bei den Lecithinkomplexen immer höher als bei entsprechenden Alkanol- oder Glyceridkomplexen. Das Temperaturintervall, in welchem die β/α -Umwandlung erfolgt, ist bei den Lecithinkomplexen in allen Fällen größer und im Gegensatz zu den Glyceridkomplexen unabhängig von den Kettenlängen von Kation und Fettsäurerest.
5. Für konstante Differenzen $n_C - n_X$ zwischen den Alkylketten der Kationen (n_C) und den Alkylketten der Lecithinmoleküle (n_X) besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den Schichtabständen und den Kettenlängen. Dieser Zusammenhang läßt sich durch Geradengleichungen $d = a \cdot n_X + b \text{ (\AA)}$ beschreiben. Man erhält bei Raumtemperatur für $n_C - n_X = -6$ bis $+10$, d. h. für 29 verschiedene Komplexe eine mittlere Steigung von $\bar{a} = 2.55 \pm 0.03 \text{ \AA}$ mit einem Korrelationskoeffizienten r^2 von 0.9997 bis 1.0000. Die Achsenabschnitte b steigen von $n_C - n_X = -6$ bis $n_C - n_X = +10$ von 27.0 auf 32.4 $\text{\AA}$ an. Daraus läßt sich ableiten, daß in den β -Phasen bei Raumtemperatur die Alkylketten der Fettsäurereste der Lecithinmoleküle senkrecht zur Silicatschicht in all-anti-Konformation stehen.
6. Aus einer Diskussion der Achsenabschnitte für $n_X = 0$ ergibt sich der Hinweis, daß die Phosphatidylcholinglycerolreste bei Raumtemperatur zur Bilayerdicke ca. 8 $\text{\AA}$ pro Lecithinmolekül beitragen.

In der Literatur wird für die Dicke der Phosphatidylcholinglycerolgruppen in wasserfreiem Zustand der gleiche Wert genannt.

Ob in den Schichtsilicatkomplexen die kationische Cholin-
gruppe die Schichtladung kompensiert oder die Alkylammoniumgruppe kann nicht entschieden werden.

7. Bei 0 °C sind die Schichtabstände der Lecithinkomplexe um 2.1–4.6 Å höher als bei Raumtemperatur. Bei senkrechter Anordnung der Fettsäurealkylketten in all-anti-Konformation beträgt die Höhe eines Phosphatidylcholinglycerolrestes hier 9.9 Å. Die Ursache dieser erhöhten d-Werte bei 0 °C ist nicht eindeutig geklärt; wahrscheinlich handelt es sich aber um Hydratation der polaren Reste. Dafür spricht, daß unter überschüssigem Wasser diese höheren Abstände auch noch bei Raumtemperatur beobachtbar sind.
8. In Komplexen, in denen die Kationalkylketten um 6 C-Atome länger sind als die Fettsäurealkylketten, ist die Packungsdichte im Schichtzwischenraum besonders groß, weil dann die Gesamtlängen von Kation und Lecithinmolekül in etwa vergleichbar werden. Sind die Kationketten um 8 C-Atome länger, dann nimmt die Bilayerdicke plötzlich um 2–3 Å zu. In diesen Fällen überschreiten die Kationenketten die Länge der Lecithinmoleküle.
9. Solange die Kationen kürzer sind als die Lecithinmoleküle ist die Lecithinbilayerschicht abstandsbestimmend. Unabhängig von der Kürze der Kationen werden bei ein und demselben Lecithin fast identische Schichtabstände festgestellt. Dies bedeutet, daß Hohlräume eingebaut werden und die Anordnung der Lecithinmoleküle davon unabhängig bleibt.
10. Die Schichtabstände in den α -Phasen der Lecithinkomplexe wären mit der Annahme vereinbar, daß die Alkylketten all-anti-Konformation haben und unter 46° zur Silicatschicht geneigt sind. Ebensogut lassen sie sich jedoch mit senk-

recht stehenden 4_1 -all-gauche-helicalen Anordnungen erklären. Derartige helicale Konformationen werden auch für reine, wasserfreie Lecithine postuliert.

11. Die Abschätzung der Zusammensetzung der Lecithinkomplexe über Volumenbetrachtungen läßt darauf schließen, daß die Kettenpackungsdichte für Schichtsilicatkomplexe ungewöhnlich hoch ist. Pro Elementarzelle errechnet sich ein Gehalt von 4.8 ± 0.1 Alkylketten (Kationketten + Fettsäureketten) entsprechend einer Querschnittsfläche von nur $19.5 \text{ \AA}^2$ pro Kette. Diese Packungsdichte ist vergleichbar mit der in freien Lecithinen (ca. $19 \text{ \AA}^2$ pro Kette). In anderen Intercalationkomplexen ist die Packungsdichte geringer; Flächen von weniger als $20.8 \text{ \AA}^2$ pro Kette wurden bisher nicht festgestellt.
12. Die exakte Zusammensetzung der Lecithin-Intercalationskomplexe ist nicht bekannt. Die Stöchiometrie entspricht in den β -Phasen annähernd 3 Lecithinmolekülen pro n-Alkylammonium-Zwischenschichtkation.
13. Es wurden Lecithin-Mangel-Komplexe hergestellt mit 20 % und 52.5 % Lecithinunterschluß. Bei nur 20 % Unterschluß liegt bei Raumtemperatur nur eine Phase vor, bei 52.5 % Unterschluß wird wieder ein Zweiphasengebiet beobachtet.
14. Lecithin-Mangel-Komplexe mit nur 20 % Unterschluß bleiben einphasig. Überraschend ist bei Raumtemperatur der Schichtabstand dieser Komplexe aber höher als beim Angebot eines Überschusses. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß hier leichter Wasser aufgenommen werden kann. Die maximalen Schichtabstände dieser Mangelkomplexe werden erreicht, wenn das Kation um 6 C-Atome länger ist als die Fettsäurekette des Lecithins. Für die Phosphatidylcholinglycerolreste wird dann eine Höhe von $10.6 \text{ \AA}$ extrapoliert. Dieser Wert ist zu vergleichen mit den maximalen Werten von $11\text{--}12 \text{ \AA}$, die bei hydratisierten freien Lecithinen gefunden werden.

15. Das temperaturabhängige Verhalten der Schichtabstände bei nur 20 %igem Lecithindefizit ist ähnlich wie bei den Überschußpräparaten. Die Umwandlungstemperaturen sind um 2-10 °C erniedrigt. Die Rückumwandlung beim Abkühlen ist ausserdem stark verzögert.
16. Bei einem Defizit von 52.5 % im Lecithinangebot treten wieder zwei Phasen mit unterschiedlichen Schichtabständen nebeneinander auf. Eine davon gehört zu den β -Phasen, liefert aber etwas niedrigere Schichtabstände als Präparate mit Lecithinüberschuß. Die zweite Phase liefert sehr viel niedrigere Schichtabstände, die mit Lecithinmonolayer-Strukturen vereinbar wären.
17. Bei dem größeren Lecithin-Mangel (52.5 %) bleibt das Zweiphasengebiet bis zur Temperatur der β/α -Umwandlung erhalten. Oberhalb der β/α -Umwandlungstemperaturen wird auch dieses Mangelsystem einphasig. Beim Abkühlen tritt die Entmischung dagegen erst nach längerem Stehen bei Raumtemperatur wieder auf. Dies hängt sicher mit der Keimbildung für die neu auftretenden Phasen zusammen, für die bei den niedrigen Temperaturen eine hohe Übersättigung benötigt wird. Dies beweist auch hier, daß die echte α -Phase keine Mangelphase darstellt, sondern eine Hochtemperaturphase ist.
18. Um den Einfluß von Gemengen zu prüfen, wurde für die Komplexbildung auch ein natürliches Lecithingemenge - Eilecithin - verwendet. Nach eigenen HPLC-Analysen wird dieses Gemisch überwiegend aus drei Komponenten gebildet: 53 % Dipalmitoyllecithin, 13 % Dimyristoyllecithin und eine nicht identifizierte Komponente, bei der es sich um ein gemischtkettiges Lecithin handeln könnte oder um ein Lecithin mit ungesättigten Fettsäureresten. Mit Sicherheit handelt es sich nicht um ein anderes Lecithin, das in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde.
19. Im Gegensatz zu Komponenten mit kettenreinen Lecithinen ändert sich der Schichtabstand der Eilecithinkomplexe bei Erhöhung des Lecithinüberschusses. Erst bei einem

Überschuß von mehr als 100 % werden die Ergebnisse reproduzierbar und die Präparate einheitlich: es können bis zu 30 Ordnungen von streng integralen (001)-Interferenzen beobachtet werden. Bei diesem Überschuß werden auch die Höchstwerte der Schichtabstände erreicht. Offensichtlich tendiert das System zur Entmischung. Wenn ein großer Überschuß des Lecithingemisches angeboten wird, wird eine Komponente bevorzugt aufgenommen.

20. Mit der Annahme, daß bei der Darstellung eine selektive Lecithinaufnahme erfolgt, stehend die Schichtabstandsänderungen in β - und α -Phasen im Einklang, die mit steigender Temperatur mit denen der reinen Dipalmitoyllecithinkomplexe vergleichbar sind.
21. Der auffälligste Unterschied zwischen Eilecithinkomplexen und Komplexen mit reinen Lecithinen liegt in der β/α -Umwandlungstemperatur. Gegenüber den Dipalmitoyllecithinkomplexen ist sie um bis zu 80 °C zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Diese wesentlich niedrigeren Umwandlungstemperaturen sind wahrscheinlich auf besonders massive Packungsfehler im Schichtzwischenraum zurückzuführen.
22. Ein weiteres auffälliges Charakteristikum der Eilecithinkomplexe stellt die Hysterese beim Aufheizen und Abkühlen dar. Je längerkettig das Kation in Montmorillonit oder Beidellit ist, desto stärker ausgeprägt ist diese Hysterese. Grundsätzlich ist mit dieser Beobachtung der Nachweis geführt, daß Lecithinbilayer-Komplexe über die Hysterese bei der Phasenumwandlung Informationen für eine gewisse Zeit speichern können.
23. Ein Vergleich der Phasenumwandlungen von freien Lecithin-Multibilayer-Aggregaten und den Lecithin-Intercalationskomplexen ist problematisch. Offensichtlich stabilisieren die Silicatanionen und die n-Alkylammoniumkationen die Lecithinbilayer. Dies hat zur Folge, daß die β/α -Umwandlungstemperaturen freier Lecithine wesentlich niedriger liegen als bei den Silicatkomplexen (um 45-68 °C bei

Dilauroyllecithin und um 21-33 °C bei Dibehenoyllecithin). Die Absolutbeträge der Dickenänderungen sind allerdings in vielen Fällen erstaunlich ähnlich.

In natürlichen Membranen könnten durchgehende und "floating" Proteinmoleküle ähnliche Stabilisierungsfunktionen übernehmen wie die Silicatschichten und die in die Bilayer eingebauten n-Alkylammoniumionen.

24. Die Phasenumwandlung freier Lecithinfilme wird in der Literatur häufig als Ordnungs/Unordnungs-Umwandlung bezeichnet. Dies trifft bei den vorliegenden Komplexen mit aller Wahrscheinlichkeit nicht zu, weil hier in den α -Phasen die systematischen Zusammenhänge zwischen Schichtabständen und Kettenlängen auf sehr gut geordnete Strukturen schließen lassen. Näherliegend scheint die in der Literatur neuerdings häufiger akzeptierte Formulierung des Phasenübergangs freier Lecithine als Kinkenbildung. In den vorliegenden Lecithinkomplexen ist eine Umwandlung von gestreckten all-anti-Ketten in all-gauche-Helices besonders wahrscheinlich.

- III. 1. In den Komplexen mit Phytol und Dihydrophytol liegen wieder Bilayerstrukturen vor. Im Vergleich zu den Alkanolkomplexen sind aber hier die Schichtabstände relativ niedrig, bevorzugt zwischen 37 und 38 Å.
2. Schichtabstände und stöchiometrische Verhältnisse sprechen dafür, daß die Phytol- bzw. Dihydrophytolketten eine 4_1 -helicale Konformation (= all-gauche-Konformation) ausbilden.
3. Pro $(Al, Si)_4O_{10}$ -Baueinheit sind 0.84-0.88 Phytol- bzw. Dihydrophytolketten gebunden.
4. Ob und wie stark sich die n-Alkylammonium-Kationen auf den Schichtabstand auswirken, ist abhängig von der Schichtladung.

- a) Bei den Montmorillonitkomplexen steht den Kationen genügend Platz zur Verfügung, um eine Verkürzung auf die Höhe der Phytolbilayer zu ermöglichen. Längere Kationen benötigen eine größere Grundfläche zur Anpassung; dementsprechend wird etwas weniger Phytol aufgenommen.
 - b) Bei den Beidellitkomplexen ist wegen der höheren Schichtladung eine Anpassung nicht mehr so leicht möglich, bei Batavit und Vermiculit ist sie erwartungsgemäß noch schlechter. In diesen Fällen behalten die n-Alkylammoniumkationen weitgehend ihre all-anti-Konformation.
5. Entsprechend der 4_1 -helicalen Konformation tritt bei den Phytol- und Dihydrophytolkomplexen der n-Alkylammonium-Schichtsilicate im Gegensatz zu den Komplexen mit Triglyceriden oder Lecithinen bei Temperaturerhöhung keine β/α -Umwandlung ein.
6. Im Dihydrophytolkomplex von Dihydrophytylammonium-Beidellit ist der Schichtzwischenraum wahrscheinlich besonders homogen aufgebaut, weil hier nur Dihydrophytolketten enthalten sind. Die Volumenbetrachtung zeigt, daß bei optimaler Raumerfüllung pro $(\text{Al, Si})_4\text{O}_{10}$ -Einheit nur etwa eine Phytylkette enthalten ist. Davon stammen 44 % von den Dihydrophytylammonium-Kationen. Der Flächenbedarf der Dihydrophytolkette entspricht damit ca. $46.8 \text{ \AA}^2$.
7. Der Dihydrophytolkomplex von Dihydrophytylammonium-Beidellit zeichnet sich durch einen besonders temperaturunabhängigen Schichtabstand aus; er liefert im Temperaturbereich von ca. 20°C bis 110°C einen d-Wert von $38.3\text{--}37.7 \text{ \AA}$.
8. Um das Modell der Phytolbilayer zu stützen, wurden weitere 16 phytolanaloge und verwandte Verbindungen zur Intercalation eingesetzt. Die Schichtabstände dieser Komplexe lassen sich je nach Moleküllänge in drei Gruppen einteilen:

- a) Bei sehr kurzkettigen Verbindungen werden Schichtabstände zwischen 27 Å und 39 Å erhalten (z.B. mit Geraniol, Linalool, α -Jonon und β -Jonon).
 - b) Bei mittlerer Kettenlänge (z.B. Isophytol, Farnesyl-aceton, Phytol) erhält man Schichtabstände von 33 Å bis 44 Å.
 - c) Phytolderivate mit zusätzlichem Ringsystem (Vitamin K_1 , Vitamin E) liefern d-Werte von 41-47 Å.
9. Die Vitamin K_1 -Komplexe haben nur um ca. 2-4 Å höhere Schichtabstände als die Phytolkomplexe. Die Naphthochinonreste liegen offensichtlich sehr flach auf der Silicatschicht. Der häufigste Schichtabstand liegt bei 41 Å; er ist damit um ca. 3.3 Å höher als bei der idealen Phytolbilayer bei maximaler Verzahnung der Kettenenden. Diese Differenz könnte sehr gut mit der Dicke eines flachliegenden Ringsystems verglichen werden.
10. Entsprechende Komplexe mit Vitamin E, das wie Vitamin K_1 ein Ringsystem trägt, liefern trotz der kürzeren isoprenoiden Seitenkette höhere Schichtabstände als die Vitamin K_1 -Komplexe. Wahrscheinlich ist das Ringsystem hier aufgerichtet, bei gleicher Konformation der Isoprenkette.
11. Auch der Dihydrophytolkomplex von Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellit weist einen von der Temperatur unabhängigen, konstanten Schichtabstand von 37.7 Å auf. Offensichtlich liegen hier wieder 4_1 -Helices vor. Im Gegensatz zu den Vitamin K_1 -Komplexen liefert der aromatische Rest keinen Beitrag zur Schichthöhe. Die Schichtabstände bei Raumtemperatur sind effektiv um 3.3-3.9 Å niedriger als bei den Vitamin K_1 -Komplexen. Der kationische Pyridinring liegt daher wahrscheinlich völlig planar auf der Silicatschicht, bedingt zum einen durch die positive Ladung am Pyridin-N-Atom, zum andern durch die Wechselwirkung der Estergruppe mit der Silicatschicht. Das temperaturabhängige Verhalten ist fast identisch mit dem des Dihydrophytolkomplexes von Dihydrophytylammonium-Beidellit.

12. Ein Vergleich der Schichtabstände der Farnesol- und der Perhydrofarnesolkomplexe zeigt, daß die Schaffung von zwei Asymmetriezentren bei der Hydrierung keinen entscheidenden Einfluß auf den Schichtabstand ausübt. Dies hängt wahrscheinlich mit einem starken Einfluß der Zwischenschichtkationen auf diese Komplexe zusammen.
13. Es zeigte sich, daß auch Photosynthesepigmente wie Chlorophyll und Chlorophyllabbauprodukte intercalierbar sind. Der Komplex mit Dihydrophytylammonium-Beidelit liefert z.B. einen Schichtabstand, der um 3.9 Å höher ist als im entsprechenden Dihydrophytolkomplex. Der Differenzbetrag kann gut auf die Höhe von flachliegenden Porphyrinringen zurückgeführt werden.
14. Die Komplexe mit Photosynthesepigmenten sind wahrscheinlich nicht wie Lecithin- oder Glyceridkomplexe "unbegrenzt" (mehrere Jahre) stabil. Die Ergebnisse deuten an, daß im Verlauf weniger Monate trotz Lichtausschluß ein Abbau der Pigmentmoleküle erfolgt, der wahrscheinlich durch die Silicatschichten katalysiert wird.
15. Aus den Ergebnissen läßt sich folgern, daß Bilayerstrukturen, deren Dicke durch Phytol- oder Dihydrophytolreste bestimmt wird, in einem weiten Bereich von der Temperatur unabhängig sind.
16. Intercalationsversuche mit ungefähr äquimolaren Mischungen von Lipiden (Glycerinoleate bzw. Eilecithin) und Pigmentgemisch zeigen, daß beide Komponenten gemeinsam in den Schichtzwischenraum aufgenommen werden. Die resultierenden Schichtabstände liegen in der Regel zwischen den Schichtabständen der entsprechenden Komplexe mit den Reinkomponenten.

B. Problemstellung

Die sogenannte Lipidbilayer ist ein wesentlicher Bestandteil aller Biomembranen. Ihr Gewichtsanteil macht je nach Funktion der Membran bis zu 60 % aus. In der Bilayer sind Amphiphile so angeordnet, daß die langen hydrophoben Reste nach innen und die polaren Endgruppen nach aussen ragen. Sie stellen sozusagen umgekehrte Seifenlamellen dar (1 - 18).

Die einfachsten allgemeinen Modelle für Biomembranen stammen von DAVSON, DANIELLI, ROBERTSON und KREUTZ (9, 11, 16, 19 - 21). Sie geben eine erste Vorstellung von der Assoziation zwischen Lipidschichten und Proteinschichten. Danach sollten an der Lipidbilayer beidseitig Proteinschichten angelagert sein. Die Lipidbilayer sollten also den strukturellen Kern der Membran darstellen, der Stütz- und Trägerfunktionen für die Proteine ausübt.

Aufgrund der elektronenmikroskopischen Ergebnisse, die mit Hilfe der "freeze-etching"-Methode erhalten wurden, haben SINGER und WALLACH das DANIELLI-Modell modifiziert zum sogenannten "Mosaik-Modell" (22, 23).

Eine weitere Verfeinerung von SINGER und NICOLSON (1972) führte schließlich zum heutigen "fluid-mosaic"-Modell (17, 24). Nach diesem sind dreierlei Proteinsorten zu unterscheiden. Die erste liegt wie im DANIELLI-Modell auf den polaren Kopfgruppen der Lipidbilayer. Die zweite durchdringt die gesamte Lipidbilayermembran und unterbricht damit die laterale Ausdehnung der Bilayer. Die dritte Proteinsorte taucht nur in jeweils eine Hälfte der Bilayer ein und kann Bewegungen in der Lipidbilayer folgen. Man spricht hier von "floating proteins".

Im "fluid-mosaic"-Modell wurden die dynamischen Aspekte besonders hervorgehoben. Ein Teil der Proteine und Lipide soll in der Membran gut beweglich sein. Die Proteine können daher spezifische Wirkungen übernehmen.

Im Gegensatz dazu sollten die Lipidbilayer nur die Grundstruktur stabilisieren und eventuell elektrisch isolieren. Allenfalls beim unspezifischen Stofftransport wird ihnen in manchen Hypothesen eine speziellere Aufgabe zugeschrieben (4, 25, 26).

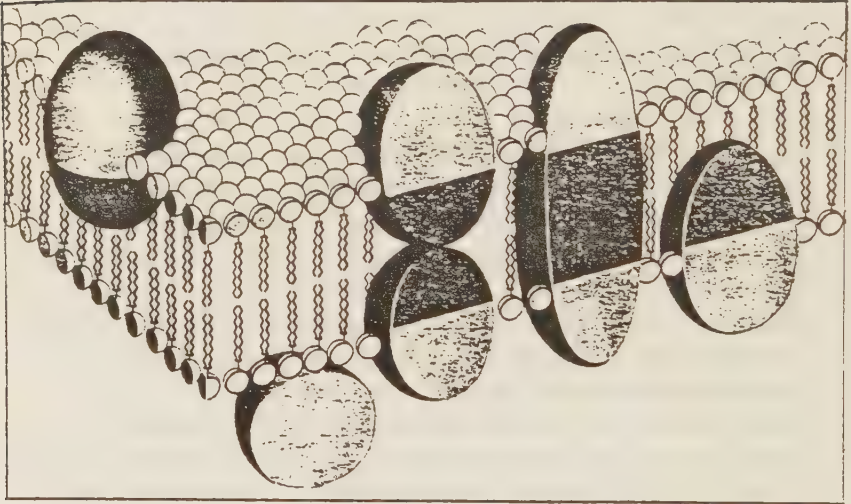


Abb. 1: Modell der Membranstruktur nach CAPALDI (17)

Die in vielen Membranen ähnliche, aber nicht gleiche Zusammensetzung der Lipidbereiche (10, 18) spricht jedoch dafür, daß die Bestandteile der Lipidschichten für die Funktion der Membran eine spezifische Bedeutung haben, d.h. daß auch die Lipidbereiche als aktive Struktureinheiten der Membran zu berücksichtigen sind (27).

Die Herstellung von Lipidbilayer für systematische Untersuchungen bereitet in der Regel große Schwierigkeiten. Erst in den letzten Jahren ist es gelungen, in Form von Liposomen und Vesikeln solche Einheiten für längere Versuchszeiten zu stabilisieren. Bei ihnen ist aber immer die

Frage schwierig zu entscheiden, ob nur eine einzige Bilayer vorliegt oder ein Multibilayersystem. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, hat man über Jahrzehnte hinweg Systeme mit vereinfachter chemischer Zusammensetzung untersucht, die monomolekulare Filme bilden. In diesen wurden zum Teil mehrere diskrete Phasen nachgewiesen. Die Phasenumwandlungen lassen sich je nach System thermisch (28 - 31, 106), durch Änderung von Elektrolytkonzentrationen oder durch Wechselwirkung mit Makromolekülen auslösen (1, 9, 24).

Die Schwierigkeiten einer endgültigen Aufklärung hängen damit zusammen, daß keine einfache Direktmethode für die Untersuchung solcher Systeme existiert. Alle Ergebnisse müssen durch Kombination verschiedener Meßmethoden hergeleitet werden. Die Phasenumwandlungen wurden daher aus kalorimetrischen Untersuchungen abgeleitet (38, 43, 107 - 110). Die Umwandlungen verschieben sich mit sinkendem Gehalt an cis-ungesättigten Resten und steigender Kettenlänge zu höheren Temperaturen (44, 45).

Die direkte röntgenographische Untersuchung liefert nur recht beschränkte Aussagen. Man hat versucht, durch Übereinanderstapelung mehrerer Einzelmembranen die Aussagekraft zu erhöhen. Dabei stellt sich allerdings die Frage, wie sich die Proteinbereiche übereinanderlagern (18, 42, 45, 111, 112).

In den letzten Jahren wurden Bilayer-Stapel mit Hilfe der Langmuir-Blodget-Technik hergestellt und vor allem optisch untersucht (46). Im Vergleich zu den Bilayer in Biomembranen sind hier die polaren Endgruppen sehr beweglich. In den Biomembranen sind sie durch Wechselwirkung mit den Proteinen relativ stark fixiert.

Sehr viele Untersuchungen wurden an Lipid-Monoschichten ausgeführt. Dabei ist aber das wesentliche Strukturmerkmal, die Bilayer, aufgegeben worden (47, 48, 113).

Für das Verhalten der hydrophoben Ketten in Mono- und Bilayerschichten haben moderne physikalische Untersuchungsmethoden wertvolle Beiträge geliefert (32 - 39, 111, 114 - 119). So haben NMR-Messungen gezeigt (12, 32, 33, 112, 114, 120, 121), daß die Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den

Alkylketten in der Nähe der polaren Kopfgruppen gering ist und zum Kettenende hin stark zunimmt. Zu ähnlichen Ergebnissen führt die optische Rotationsdispersion (ORD) (32, 33), der Circular dichroismus (CD) (32, 33, 40) und die Fluoreszenzspektroskopie (41, 42, 109). Auch ESR-Methoden liefern wichtige Beiträge (39). Allerdings weisen Modellversuche darauf hin, daß durch das notwendige Spinlabelling die Struktur von Bilayerschichten stark gestört wird, so daß nur der Einfluß der gestörten Umgebung auf das Spinlabel erfaßt wird (122, 123). In Modellversuchen über Bilayer-eigenschaften hat sich herausgestellt, daß eine Bromierung an C_9 oder C_{10} eines Octadecylrestes bereits bei Konzentrationen von 1 Molprozent zu Strukturänderungen in C_{18} -Bilayer führt (65).

Trotz intensiver Untersuchungen sind daher heute detaillierte Aussagen über die Struktur der Alkylkettenverbände in den einzelnen Phasen einer Bilayer noch recht unsicher. Einer der wichtigsten Gründe dafür liegt darin, daß die Dicke der Bilayerschichten im allgemeinen nur recht unsicher zu bestimmen ist. Für die optischen Methoden muß man Annahmen über die Brechungsindices der einzelnen Schichtteile machen, die nicht in allen Fällen hinreichend gesichert sind. Für Beugungsmethoden fehlt die Periodizität, so daß die Auswertung nicht eindeutig ist. Bei der Präparation von Multilayer etwa über die Langmuir-Blodgett-Technik, muß man z.T. spezielle Stabilisatoren einführen, z.B. Cd- oder Pb-Salze von Fettsäuren, welche ihrerseits einen Einfluß auf die Bilayerstruktur haben,

Demgegenüber wurde in der vorliegenden Arbeit die Möglichkeit ausgenutzt, daß sich Lipidbilayer in sehr regelmäßiger Stapelung als Intercalationskomplexe mit Schichtverbindungen darstellen lassen (49, 50, 129, 131). Die dabei erhaltenen Systeme entsprechen direkt dem DANIELLI-Modell. Die Schichtstruktur stellt eine stabilisierende Matrix dar, die man mit der stabilisierenden Proteinschicht des DANIELLI-Modells gleichsetzen kann.

Ein Problem bleibt dabei der Einfluß der Matrixschicht auf die Bilayerstruktur. Da jedoch sehr viele chemisch recht unterschiedliche Schichtengitter zur Intercalation befähigt sind, kann man Matrixeffekte relativ gut eliminieren. Bisher wurden solche Bilayer untersucht in Schichtsilicaten (57-60, 74, 77, 78, 87, 124, 130, 137), Uranglimmern (125-127, 132-134), Übergangsmetalldichalkogeniden und SnS_2 (138-140), Übergangsmetalloxyhalogeniden vom Strukturtyp des FeOCl (141-144), Oxyhalogeniden vom Strukturtyp des BiOCl (145), Titanaten, Vanadaten, Niobaten und Tantalaten (53, 54, 135, 146-148), Zirkonium-, Titan- und Zinnphosphaten (52, 136, 149), Silicaten vom Magadiittyp und Kieselsäuren mit Schichtstruktur (55, 150), Titandisulfid (151, 152), Niob- und Tantaldisulfid (153), Schichtengitter von Cyaniden wie $\text{Ni}(\text{CN})_2$, Nickelate(III) (58, 154), Manganoxidhydraten, Aluminium- und Eisenphosphaten, Fluoro- und Chlorometallaten MX_4^- (155), Beryllphosphaten (156), Graphitsäuren (56, 158, 159) und in KNiAsO_4 (157).

Damit wird ein großer Bereich verschiedener Oberflächenstrukturen hinsichtlich der Geometrie, der Oberflächenatome und der Oberflächenladungsdichte überstrichen. Auch die Bindungsverhältnisse innerhalb der Schichten werden in einem weiten Bereich variiert. In den Graphitsäuren liegen überwiegend Schichtverbände von gewellten sp^2 - und sp^3 -hybridisierten C-Atomen vor. TiS_2 und die Übergangsmetalloxyhalogenide sind typische Halbleiter. Die Schichten von NbS_2 und TaS_2 sind metallische Leiter, die Schichten der glimmerartigen Silicate typische Isolatoren.

Mit den Bilayer-Intercalationskomplexen dieser verschiedenartigen Wirtsgitterschichten wurden folgende allgemeine Ergebnisse erzielt:

1. In den Bilayerschichten treten bei Temperaturerhöhung Phasenumwandlungen auf, die mit nur geringen Dickenänderungen verbunden sind. Diese werden auf die sogenannten Pechhold-Kinken zurückgeführt. Bei dieser Kinkbildung handelt es sich um eine reversible Rotationsisomerisierung $\dots\text{aaaaa}\dots \rightleftharpoons \dots\text{aga}\bar{\text{g}}\text{a}\dots$. Diese Kinken bewegen sich entlang der Ketten mit einem Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von ca. $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Die Bewegung erfolgt vor allem vom 6. C-Atom an zum Kettenende hin. Bei jeder Kinkwanderung muß sich natürlich das letzte C-Atom mitbewegen. Von den übrigen $-\text{CH}_2-$ Gruppen bewegen sich jeweils nur die zwischen der Kinke und dem Kettenende (25, 44, 61 - 72).

Die von SEELIG mit NMR-Messungen gefundene, zum Kettenende hin stark zunehmende Beweglichkeit der Protonen (63, 73) muß daher nicht unbedingt mit einer Taumbewegung gedeutet werden; sie kann auch auf Kinkwanderung beruhen.

2. Die deutliche Phasenumwandlung (β/α -Umwandlung), die in allen Lipidbilayer auch kalorimetrisch nachgewiesen wurde (65), kann nicht als Übergang einer kristallinen Phase in eine flüssig-kristalline gedeutet werden, da im quasi-flüssigen Bereich noch definierte Strukturumwandlungen festzustellen sind (64, 65). Dies zwingt zur Annahme, daß auch hier noch ein sehr hoher Ordnungsgrad vorliegt.
3. Die Adsorption der Amphiphilen findet sowohl an der inneren als auch an der äußeren Oberfläche der Kristallite statt. Bei Filmen auf äußeren Oberflächen liegt die β/α -Umwandlungstemperatur allerdings sehr viel niedriger (um ca. 40°C). In beiden Fällen steigt aber der Flächenbedarf bei der Sprungtemperatur $T_{\beta/\alpha}$ von $22-23 \text{ \AA}^2$ auf $27-32 \text{ \AA}^2$ pro Kette. Die Strukturen an inneren Oberflächen sollten daher auch übertragbar sein auf äußere Oberflächen. Dies bedeutet, daß auch Untersuchungen an Monolayer-Verbänden innerhalb eines gewissen Rahmens auf Bilayer verallgemeinert werden dürfen.
4. Matrixeffekte tauchen bevorzugt dann auf, wenn im Amphiphil das Verhältnis von Flächenbedarf der hydrophoben Ketten zu dem der hydrophilen Kopfgruppen außerhalb des Bereiches $1.25-0.75$ liegt. Auch bei stark asymmetrischen Verbindungen wie Alkylpyridiniumionen oder mit verzweigten Ketten ist mit Matrixeffekten zu rechnen.

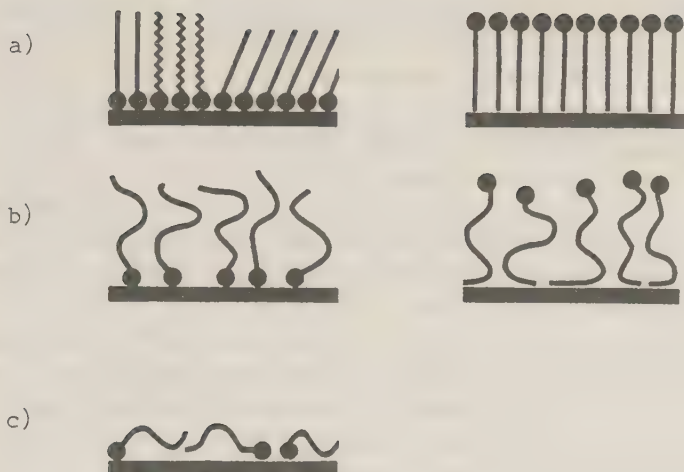


Abb. 2: Modell für die Anordnung oberflächenaktiver Substanzen auf festen Oberflächen (74): a) kristalline Anordnung auf hydrophilen oder hydrophoben Oberflächen, b) quasi-flüssiger Zustand von Oberflächenfilmen, c) gasartige Oberflächenschicht

In der vorliegenden Arbeit wurden die Versuche an Bilayer-Intercalationskomplexen von Schichtsilicaten fortgeführt. Im Mittelpunkt steht hier die Frage, inwieweit sich Lecithinbilayerkomplexe von Schichtsilicaten mit den Lipidbilayerstrukturen von Membranen vergleichen lassen und ob sich neue strukturelle Ergebnisse ableiten lassen. Im Vergleich mit Glyceriden und Alkanolen sollte darüberhinaus der Einfluß der polaren Gruppe beleuchtet werden.

Von besonderem Interesse im Hinblick auf Membraneigenschaften sind phytolhaltige Bilayerstrukturen. Es wurden daher Intercalationskomplexe mit Phytol, Phytolderivaten und ähnlichen, kürzerkettigen Verbindungen hergestellt und auf ihr Bilayerverhalten hin untersucht.

C. Das Modellsystem: Glimmerartige Schichtsilicate als Matrix für Lipidbilayerschichten

1. Struktur der glimmerartigen Schichtsilicate (49, 75 - 80)

Die glimmerartigen Schichtsilicate gehören zu den Tonmineralen. Sie bestehen aus übereinanderliegenden, negativ geladenen Silicatschichten, die über eine äquivalente Menge von Kationen im Schichtzwischenraum stabilisiert sind. Dabei ist jeweils einer zentralen Schicht aus kantenverknüpften $M^{+2}(OH)_2$ - bzw. $M^{+3}(OH)_3$ -Oktaedern beidseitig eine Schicht eines eckenverknüpften $Si_2O_3(OH)_2$ -Tetraederverbandes ankon-

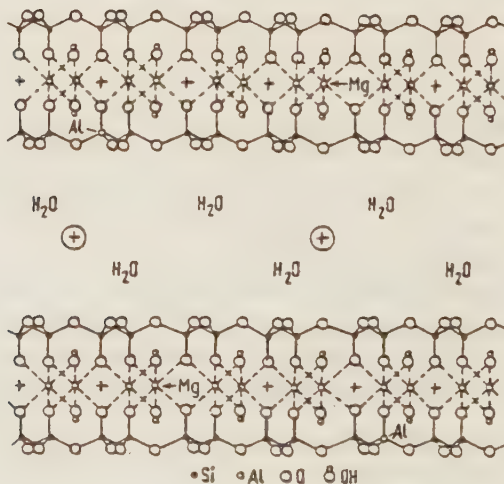
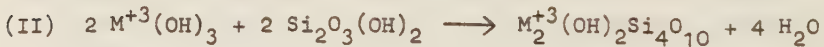
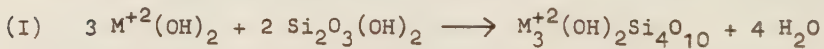


Abb. 3: Glimmerartiges Schichtsilicat nach U.HOFMANN (81)

Wie bei allen Tonmineralen sind drei der vier Sauerstoffatome eines SiO_4 -Tetraeders gleichzeitig zwei benachbarten Si-Atomen zugehörig. Es entstehen so zweidimensionale Schichten aus eckenverknüpften $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ -Tetraedern. Die noch freien O-Atome sind ausschließlich auf einer Schichtseite angeordnet und werden durch oktaedrisch koordinierte Kationen abgesättigt. Man bezeichnet die tetraedrischen SiO-Verbände als Tetraederschicht, die zentralen oktaedrisch koordinierten $\text{M}(\text{O},\text{OH})$ -Verbände als Oktaederschicht.

Entsprechend der Wertigkeit der Kationen in der Oktaederschicht unterscheidet man zwei Grenzformen:

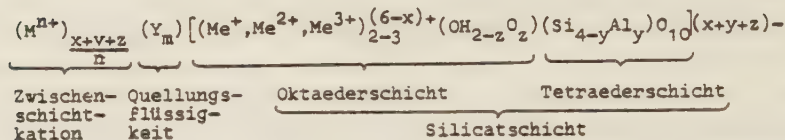
- a) trioktaedrische Schichtsilicate für M^{2+} (z.B. Mg^{2+} im Silicat Talk); formale Zusammensetzung: $\text{M}_3^{+2}(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (vgl. Formel I); alle Oktaederplätze der Baueinheit sind von M^{2+} besetzt.
- b) dioktaedrische Schichtsilicate für M^{3+} (z.B. Al^{3+} im Silicat Pyrophyllit); formale Zusammensetzung: $\text{M}_2^{+3}(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (vgl. Formel II); $2/3$ der Oktaederplätze der Baueinheit sind von M^{3+} besetzt.

Zwischen diesen beiden elektrisch neutralen Grenzformen sind prinzipiell alle Übergänge möglich. Bei der Aufstellung der Formeln aus den Analysendaten wird dieser Gesichtspunkt meistens vernachlässigt.

Häufiger als die ideal zusammengesetzten Tonminerale findet man Systeme mit einer negativen Überschußladung in den Schichten, die durch isomorphe Substitution erzeugt wird. Es können dabei in der Oktaederschicht x Atome M^{3+} durch M^{2+} ersetzt sein bzw. x Atome M^{2+} durch M^+ und in den Tetraederschichten y Si-Atome gegen M^{3+} (meist Al^{3+}) substituiert sein. Dabei müssen die Radien der sich ersetzenden Ionen vergleichbar sein. Umstritten ist noch, ob die negativen Ladungen auch durch diadochen Ersatz von z OH^- -Gruppen gegen O^{2-} -Anionen erzeugt werden können.

Zum Ladungsausgleich muß die äquivalente Menge von $(x+y+z):n$ Kationen der Ladung n zwischen den einzelnen Schichten gebunden sein.

Der Aufbau glimmerartiger Schichtsilicate kann somit durch folgende allgemeine Formel wiedergegeben werden:



Wie bei den ungeladenen Formen gibt es auch hier die Grenzfälle von di- und trioktaedrischem Aufbau.

Findet der für die Schichtladung verantwortliche diadoche Ersatz vorwiegend in der Oktaederschicht statt ($x \gg y$), so spricht man von montmorillonitischer Ladungsverteilung; die erzeugte Ladung ist mehr oder weniger über die ganze Schicht verschmiert. Beim Ersatz von Si in der Tetraederschicht ($x \ll y$), entstehen dagegen stärker lokalisierte Ladungszentren; es handelt sich um eine beidellitische Ladungsverteilung. Der montmorillonitische Ladungstyp tritt vorwiegend bei niedrig geladenen Schichtsilicaten auf, der beidellitische Typ wird bei hoher Schichtladung bevorzugt. Dies entspricht der Tatsache, daß der montmorillonitische Ladungstyp im strengen Sinne der Paulingschen Regel über den möglichst gleichmäßigen Ladungsausgleich in benachbarten Koordinationspolyedern widerspricht.

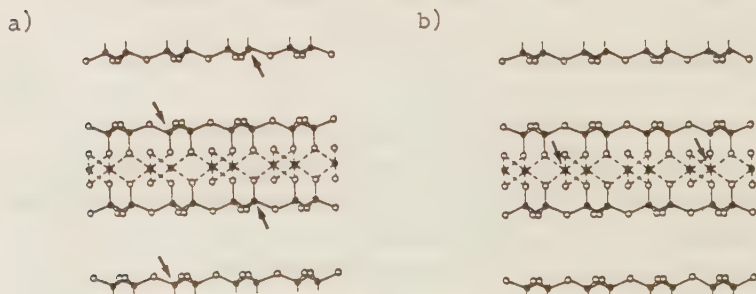


Abb. 4: Beidellitische (a) und montmorillonitische (b) Ladungsverteilung in glimmerartigen Schichtsilicaten (82)

Neben den Dispersionskräften und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, welche die Schichten neutraler Silicate wie Talk und Pyrophyllit zusammenhalten, treten bei geladenen Schichtsilicaten zusätzlich elektrostatische Wechselwirkungen auf. Bei genügend hoher Solvationsenergie der Zwischenschichtkationen können diese elektrostatischen Anziehungskräfte überwunden werden, die Kationen umgeben sich mit m Solvatmolekülen Y und der Schichtabstand erhöht sich. Die innerkristalline Quellung ist in der Regel reversibel.

Im solvatisierten Zustand ist die Beweglichkeit der Zwischenschichtkationen erhöht. Bei entsprechenden Konzentrationsverhältnissen können sie über Platzwechselvorgänge gegen geeignete Ionen aus der umgebenden Lösung ausgetauscht werden. Bei einwertigen Zwischenschichtkationen (Li^+ , Na^+) kann die Solvation der Schichten und der Zwischenschichtkationen zur Ausbildung diffuser Ionendoppelschichten führen. Die damit verbundene elektrostatische Doppelschichtabstoßung kann so groß werden, daß sich die Kristalle in einzelne, voneinander unabhängige Schichten aufteilen. Mit zunehmender Schichtladung, speziell bei mehrwertigen Zwischenschichtkationen wird die elektrostatische Anziehung zwischen den negativen Schichten und den Zwischenschichtkationen so groß, daß die innerkristalline Quellung auf die Einlagerung von maximal 2 bzw. 4 Flüssigkeitsschichten beschränkt bleibt. Bei einer derartig begrenzten Solvation spricht man heute meistens nicht mehr von "innerkristalliner Quellung", sondern von der Bildung von Intercalationskomplexen oder Schichteinlagerungsverbindung.

Die für die Schichtaufweitung erforderliche Solvationsenergie kann nur bei Silicaten mit Schichtladungen $(x+y+z)$ von ca. 0.25 bis 0.75 aufgebracht werden. Bei sehr niedriger Schichtladung reicht die Solvationsenergie nicht mehr aus für eine Aufweitung gegen die anziehenden Kräfte; das Silicatgitter ist nicht mehr intercalationsfähig. Bei sehr hoher Schichtladung kann dagegen nicht mehr die volle Solvationsenergie frei werden, weil nicht mehr um jedes Zwischenschichtkation vollständige Solvathüllen ausgebildet werden

können und sich die H_2O -Dipole benachbarter Solvathüllen ungünstig beeinflussen. Daher überwiegen in solchen Fällen die Anziehungskräfte. Ein typisches Beispiel dafür sind die Glimmer.

Zusammenfassend können folgende Faktoren als besonders ausschlaggebend für die Eigenschaften, insbesondere für den Schichtabstand genannt werden:

Schichtladung und Art der Ladungsverteilung, Wertigkeit und Ionenradius der Zwischenschichtkationen und ihre Solvationsenergie, Solvation der Wirtsgitterschichten sowie die Aktivität der Solvatflüssigkeit.

Durch ihre Schichtladung und das damit gekoppelte Inter-calationsverhalten können die glimmerartigen Schichtsilicate einfach klassifiziert werden: Pyrophyllit und Talk haben die Schichtladung Null, Montmorillonit und Beidellit fallen in den Bereich niedriger Schichtladung (0.20-0.55), mittlere Werte (0.55-0.75) finden sich bei Vermiculiten und hohe schließlich bei Glimmern (0.75-1.0 bzw. 2.0 für Sprödglimmer).

Häufig gibt man zur Charakterisierung der Schichtladung die sogenannte Äquivalentfläche an. Sie gibt die für einwertige Kationen im Schichtzwischenraum zur Verfügung stehende Fläche (Q^2/e) an, wenn man sich diese in der Mittelebene zwischen zwei benachbarten Schichten angeordnet denkt. Sie ist umso größer, je kleiner die Schichtladung ($x+y+z$) ist. Sie läßt sich berechnen aus der Größe der Elementarzelle, der Anzahl Formeleinheiten pro Elementarzelle und der Schichtladung. Wenn die Kationen in bimolekularen Schichten angeordnet sind, steht jedem einwertigen Kation für Platzwechselvorgänge innerhalb der Monolayer der doppelte Betrag einer Äquivalentfläche zur Verfügung.

Als Ausgangsmaterialien für die vorliegende Arbeit wurden glimmerartige Schichtsilicate mittlerer und niedriger Schichtladung verwendet, und zwar Vermiculit, Montmorillonit und Beidellit.

2. n-Alkylammonium-Schichtsilicate

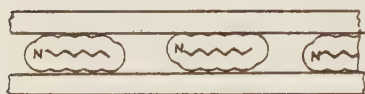
Die anorganischen Zwischenschichtkationen der glimmerartigen Schichtsilicate in den natürlichen Mineralen, meist Alkali- und/oder Erdalkalitionen, können gegen organische Kationen ausgetauscht werden (49, 59, 80, 83). Unter letzteren kommt den langkettigen n-Alkylammoniumionen die größte Bedeutung zu, da hier der Kationenaustausch besonders einfach und im allgemeinen quantitativ erfolgt. Die Eintauschisothermen verlaufen umso steiler, je länger der Alkylrest ist, entsprechend einer zunehmenden Bindungsfestigkeit (59). Auch die strukturelle Anordnung der organischen Kationen ist bei den n-Alkylammonium-Schichtsilicaten experimentell am besten belegt; das Strukturmodell ist hier besonders einfach und anschaulich.

Die Anordnung der n-Alkylammoniumionen und der resultierende Schichtabstand sind abhängig von der Kettenlänge des Kations und von der Schichtladung des Silicates (59, 80, 83 - 85). Kurzkettige Kationen bilden im Schichtzwischenraum flachliegende monomolekulare Schichten. Mit einer bestimmten Kettenlänge wird ein Grenzwert für die dicht gepackte Monoschicht erreicht. Bei längeren Alkylketten erfolgt entweder kein quantitativer Austausch mehr, oder die Ketten schieben sich übereinander um eine bimolekulare Schicht mit flachliegenden Ketten zu bilden (59, 80, 86, 87). Mit weiterer Zunahme der Kettenlänge wird zunächst für die dicht gepackte Doppelschicht ein zweiter Grenzwert erreicht um schließlich durch Abwinkelung der Kettenenden eine Pseudodreifachschicht zu bilden. Die Bezeichnung Pseudodreifachschicht wird hier deshalb verwendet, weil die positiven -NH_3^+ -Gruppen jeweils direkt an der oberen oder unteren Grenzfläche des Schichtsilicats anliegt. Die "dritte" Schicht wird nur aus abgewinkelten neutralen Teilen der n-Alkylketten aufgebaut.

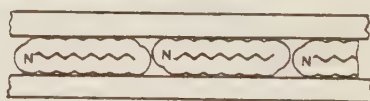
Diese stufenartige Erhöhung des Schichtabstandes mit der Kettenlänge tritt vor allem bei n-Alkylammonium-Schichtsilicaten niedriger Schichtladung auf (Montmorillonit, Beidellit).

Bei mittlerer Schichtladung (Vermiculit) können die zum Ladungsausgleich erforderlichen n-Alkylammoniumionen auch nicht mehr in Pseudodreifachschichten untergebracht werden (abgesehen von $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{NH}_3^+$ mit $x \leq 3$). Daher nimmt hier der Schichtabstand kontinuierlich mit der Kettenlänge zu (87). Die Alkylketten bilden paraffinartige Strukturen mit einem bevorzugten Neigungswinkel von $56 \pm 4^\circ$ zur Silicatschicht. Unter diesem ausgezeichneten Winkel können die RNH_3^+ -Kationen am besten drei äquivalente Wasserstoffbrückenbindungen zur Silicatschicht ausbilden (57, 85, 87, 88). Zu diesen günstigen Bedingungen der Wasserstoffbrückenbindungen kommt noch, daß dieser Neigungswinkel die dichteste laterale Packung von Alkylketten zuläßt, weil hier benachbarte Ketten mit ihren Methylendgruppen am besten verzahnt werden können (173).

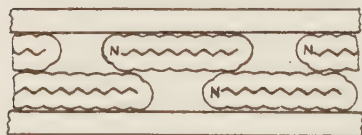
a) monomolekulare Schicht



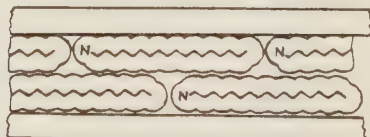
b) dicht gepackte Monoschicht



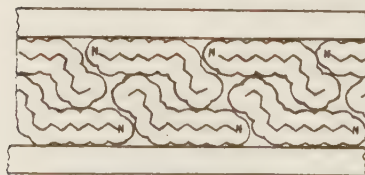
c) bimolekulare Schicht



d) dicht gepackte Doppelschicht



e) Pseudodreifachschicht



e) paraffinartige Struktur

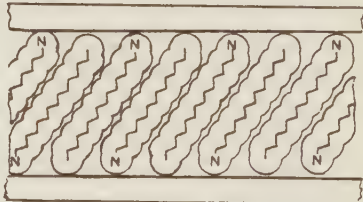


Abb. 5: Anordnung der n-Alkylammoniumionen im Schichtzwischenraum von glimmerartigen Schichtsilicaten niedriger Schichtladung

Bei hoher Schichtladung (Glimmer) stehen die Ketten wegen der kleinen Äquivalentfläche von ca. $23\text{--}25 \text{ \AA}^2$ senkrecht (77), bilden aber nicht die dichteste Packung, da die aus Röntgenstrukturanalysen bestimmte Querschnittsfläche einer senkrecht stehenden Alkylkette in Paraffinen oder n-Alkanolen nur etwa $18\text{--}21 \text{ \AA}^2$ beträgt.

a) mittlere Schichtladung
(z.B. Vermiculit)



b) hohe Schichtladung
(Glimmer)

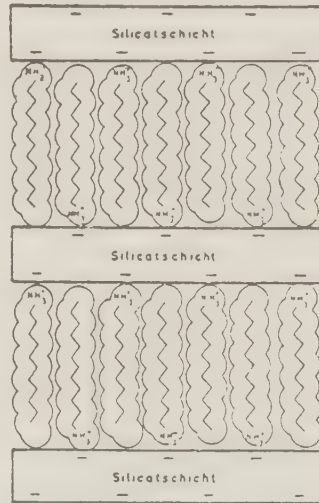


Abb. 6: Anordnung der n-Alkylammoniumionen bei mittlerer und hoher Schichtladung

3. Komplexverbindungen der n-Alkylammonium-Schichtsilicate mit organischen Neutramolekülen

Die Silicatschichten der glimmerartigen Silicate werden zum Schichtzwischenraum hin durch Siloxan-Sauerstoff begrenzt. Dieser zeigt nur eine geringe Wechselwirkung mit Wasser und hat eher einen hydrophoben Charakter. Der hydrophile Gesamtcharakter wird durch die solvationsfähigen Kationen bewirkt, wie ein Vergleich von Montmorillonit oder Glimmer mit Pyrophyllit bzw. Talk zeigt. Wenn die anorganischen Zwischenschichtkationen durch organische Kationen mit hydrophoben Resten ersetzt werden, erhält der Schichtzwischenraum "organophilen" Charakter. Dadurch können häufig polare Neutramoleküle in den Schichtzwischenraum aufgenommen werden: z.B. Alkanole, Alkylamine, Alkylnitrile, Fettsäuren, Ketone, Aldehyde, Ether, Ester, aromatische Kohlenwasserstoffe und Alkene. Die Polarität einer π -Bindung reicht in der Regel für die Komplexbildung aus. Nur gesättigte Kohlenwasserstoffe bilden, von spezifischen Sonderfällen abgesehen (65), keine Intercalationskomplexe. Bei halogenierten Alkylverbindungen ergeben sich trotz der Polarität häufig Schwierigkeiten bei der Herstellung (49, 59, 87). Verzweigte Verbindungen werden ebenfalls aufgenommen, die strukturelle Anordnung im Schichtzwischenraum ist hier aber häufig unübersichtlich. Die Anordnung ist stark abhängig von der Art der polaren Gruppe, die in jedem Fall an die Silicatschicht angrenzt. Je nach Molekülform erhält man daher unterschiedlich dichte Anordnungen. Die stöchiometrischen Verhältnisse können dann oft nicht mehr einfach über den Raumbedarf der Moleküle abgeschätzt werden (59).

Die Komplexbildungsreaktion ist im allgemeinen reversibel. In Komplexen mit n-Alkylverbindungen verhindern die hohen Van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten (ca. 4.2 kJ pro mol $-\text{CH}_2-$) eine Entmischung während des Austauschs und der Einlagerung.

Zu den komplexbildenden organischen Verbindungen gehören auch die Lipide. Wegen der periodischen Stapelung der Schichten

lassen sich bei Lipideinlagerungskomplexen mit röntgenographischen Methoden die Schichtdicken mit einer viel größeren Genauigkeit ermitteln als bei herkömmlichen Lipidfilmen auf äußeren flüssigen und festen Oberflächen. Daher sind die zwischen anorganischen Schichten aufgebauten Lipidschichten hervorragende Modelle für mono- und bimolekulare Filme, die als Oberflächenfilme und als Lipidschichten in Membranen von großer Bedeutung sind. Über solche Lipidkomplexe liegen in der Literatur nur dürftige Ergebnisse vor (50, 174, 175).

Ausführliche Ergebnisse gibt es dagegen über Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten. Je nach Schichtladung des Silicats und Kettenlänge von Alkanol und Kation sind mehrere strukturelle Grenzfälle zu unterscheiden:

1. Schichtsilicate sehr niedriger Ladungsdichte mit kurzkettigen Alkylammoniumionen in flachliegender monomolekularer Anordnung bilden mit kurzkettigen Alkanolen keine Komplexe; es kommt nicht zur Schichtaufweitung. Langkettige Alkanole reagieren dagegen glatt unter Zunahme des Schichtabstandes. Treibende Kräfte sind offensichtlich vor allem die Van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ketten (65, 78, 79, 86, 89).
2. n-Alkylammonium-Schichtsilicate mit flachliegenden bimolekularen Alkylkettenschichten nehmen beliebige n-Alkanole unter Erhöhung des Schichtabstands auf. Bei Alkanolüberschuß bilden sich Bilayer, ähnlich wie sie in Biomembranen vorliegen. Die Alkylketten ordnen sich dabei im allgemeinen in all-anti-Konformation senkrecht zur Silicatschicht. Innerhalb der beiden Schichten der Bilayer sind die Kationen und Alkanolmoleküle statistisch verteilt. Solange die Alkylketten von Kation und Alkanol gleich lang sind, spielt dies für die Bilayerstruktur keine Rolle. Bei unterschiedlichen Kettenlängen können sich dadurch aber drei verschiedene Kettenpaare gegenüberstehen: Kation/Kation, Alkanol/Alkanol und Kation/Alkanol. Die Häufigkeit der einzelnen Paare hängt von der Schichtladung ab. Da die allgemeine Formel dieser Komplexe unabhängig von der Schichtladung $[(R-NH_3)_x(R'-OH)_{2-x}Si_4O_{10}]$ lautet, wird

klar, daß bei niedrig geladenen Schichtsilicaten wie Montmorillonit und Beidellit die Paare Alkanol/Alkanol am häufigsten auftreten. Bei mittlerer Schichtladung (Vermiculit) können schon die Paare Kation/Alkanol überwiegen (57 - 62, 64).

Je nach Schichtladung und C-Atomzahl in der Alkylkette des Kations (n_C) und des Alkanols (n_A) bilden sich verschiedene Bilayerstrukturen aus:

- a) Ist $n_A = n_C$, so hängt der Schichtabstand nur von n ab (59, 61, 90). Die Anzahl der Alkanolmoleküle im Schichtzwischenraum nimmt mit steigender Schichtladung ab, da aus Platzgründen immer soviele Alkanolmoleküle eingelagert werden, daß entsprechend der obigen Formel insgesamt ca. zwei Alkylketten pro $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ -Einheit vorhanden sind (58 - 61).
- b) Für $n_A \neq n_C$ hängt der Schichtabstand sowohl von der Schichtladung als auch vom Kettenlängenverhältnis $n_A : n_C$ ab.

Ist n_A größer als n_C , so kann nur noch bei einer Schichtladung von 1.0 (Glimmer) eine dichte Packung erreicht werden, indem regelmäßig eine Kationkette und eine Alkanolkette aufeinandertreffen. Dies bedeutet aber, daß in diesem Fall keine statistische Verteilung der unterschiedlich langen Alkylketten mehr vorliegt. Bei kleineren Schichtladungen sind mehr Alkanolketten im Schichtzwischenraum vorhanden als Kationketten. Da der Schichtabstand von der häufigsten Kettenkombination bestimmt wird, entstehen Hohlräume im Schichtzwischenraum, deren Volumen mit abnehmender Schichtladung und zunehmendem Unterschied von n_A und n_C wächst. Dieses Hohlraumvolumen kann durch den Einbau von Konformationsdefekten (z.B. Kinken) verringert werden. Derartige Kettenverkürzungen unter Schichtabstandsabnahme nehmen mit steigender Differenz von n_A und n_C sowie mit steigender Schichtladung zu. Bei extremen Differenzen können sich die längeren Ketten auch zurückfalten; es entstehen γ -Phasen (65, 89 - 93). Hat das Kation die längere Kette, dann wird

der Schichtabstand durch die Kombination Kation/Alkanol bestimmt. Dort wo zwei Alkanole aufeinandertreffen, entstehen wieder Hohlräume. Formal sollte es allerdings gleichgültig sein, ob die Kation- oder die Alkanolketten die längeren sind. Die Alkylammoniumionen sind jedoch lateral weniger gut beweglich als die Alkanolmoleküle, weil sich ihre positiven Endgruppen mehr in der Nähe der negativen Ladungen der Silicatschicht aufhalten.

Für $n_A \approx 2 n_C$ wird eine Struktur bevorzugt, in der nur Alkanolketten eine Bilayer bilden, die durch monomolekular angeordnete Kationen gestört ist. Es entsteht so eine dichtere Packung mit relativ geringem Hohlraum im Schichtzwischenraum. Sind die Alkanole sehr kurz ($n_A \leq 4 \ll n_C$), so werden besonders bei niedriger Ladungsdichte die Volumina zwischen den monomolekular und senkrecht stehend angeordneten Kationen zeolithisch von kleinen Alkanolmolekülen aufgefüllt (61, 75).

a) hohe Schichtladung (Glimmer)

b) mittlere Schichtladung (Vermiculite)

c) niedrige Schichtladung (Montmorillonite)

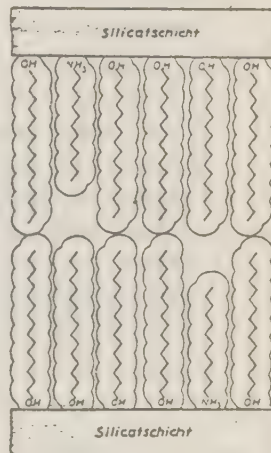
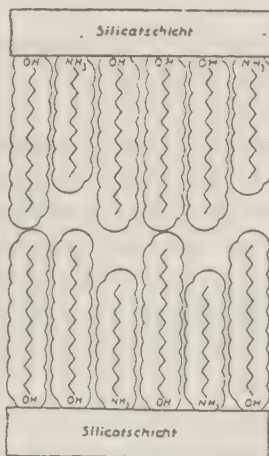
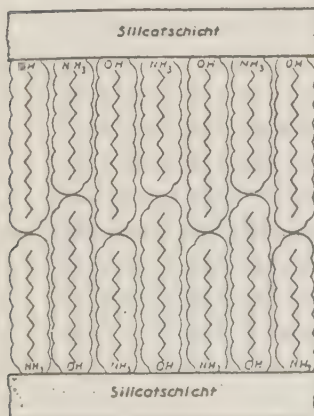


Abb. 7a: Modell für die Alkylkettenanordnung bei $n_A > n_C$

a) $0.5 n_C < n_A < n_C$

b) $n_A \approx 0.5 n_C$

c) $n_A \ll n_C$

(die Hohlräume
werden zeolithisch
aufgefüllt)

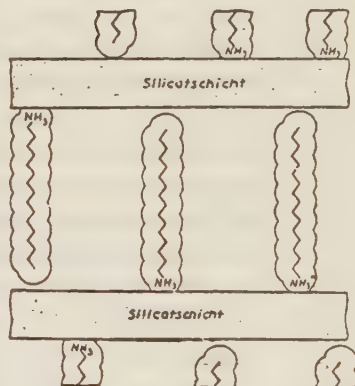
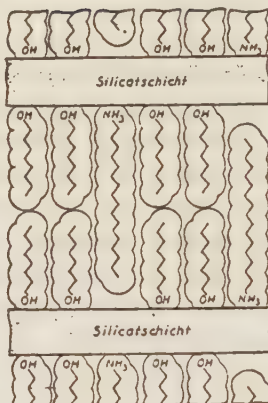
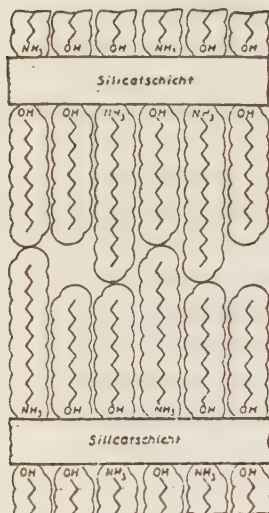


Abb. 7b: Modell für die Alkylkettenanordnung bei $n_A < n_C$

Ist durch Alkanoldefizit die Alkylkettenkonzentration pro Si_4O_{10} -Einheit sehr viel kleiner als 2.0, dann treten bei niedrigen Temperaturen bevorzugt Bilayerstrukturen mit geneigten Alkylketten auf. Dabei können bestimmte Neigungswinkel bevorzugt sein, entsprechend dem Energiegewinn durch die dichtere Packung und günstigere Wechselwirkung der polaren Endgruppen mit den Silicatschichten (57, 88).

4. Strukturänderungen in Alkanolkomplexen von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten in Abhängigkeit von der Temperatur

Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten durchlaufen in der Regel mit steigender Temperatur eine Reihe charakteristischer Phasenumwandlungen, die durch Schichtabstandsänderungen gekennzeichnet sind (62, 64, 67, 90, 94). Sie erfolgen teils sprunghaft, teils kontinuierlich, je nach Ladungsdichte und Ladungsverteilung im Schichtsilicat. Ihre Bildung ist auch abhängig vom Kettenlängenverhältnis $n_C : n_A$.

Für $n_C = n_A$ ist folgender Verlauf charakteristisch: Bei Raumtemperatur ist der Schichtabstand d am höchsten, er nimmt mit zunehmender Temperatur zunächst nur in kleinen Stufen ab, ohne daß sich die Zusammensetzung im Schichtzwischenraum ändert. Bei einer charakteristischen Sprungtemperatur (= Umwandlungstemperatur $T_{\beta/\alpha}$) sinkt der Schichtabstand drastisch ab. Gleichzeitig werden etwa 0.70-0.75 Mole Alkanol pro Mol Si_4O_{10} aus dem Schichtzwischenraum ausgequetscht.

Die Nomenklatur der verschiedenen Phasen von n-Alkylverbindungen ist relativ verworren. In Anlehnung an die Mehrzahl der Literaturarbeiten wurden die Tieftemperaturbereiche mit β , die Bereiche bei höheren Temperaturen mit α bezeichnet. Die Phasen mit nur geringen Dickenänderungen in den Bilayerschichten sind in den früheren Arbeiten übersehen worden. Um den Anschluß an die alte Literatur zu halten, wurden deshalb die Tieftemperaturphasen mit β_i bezeichnet, wobei die Phase mit der größten Bilayerdicke die Bezeichnung β_0 erhält, und die Phase unmittelbar an der Sprungtemperatur $T_{\beta/\alpha}$ die Bezeichnung β_{ω} . Die dazwischenliegenden Phasen werden mit $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots \beta_i$ bezeichnet. Entsprechend werden die Phasen oberhalb der Sprungtemperatur $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_i$ genannt.

Die β/α -Umwandlung ist mit Sicherheit nicht als einfacher Übergang kristallin - flüssig zu deuten; bei einem solchen sollten keine definierten α_i -Phasen auftreten.

Die α -Phasen sind typische Hochtemperaturphasen, die in der Regel bei Raumtemperatur nicht stabil sind. Entfernt man den ausgequetschten Alkohol und kühlt ab, so tritt Entmischung in zwei Phasen auf, von denen die eine einer β_1 -Phase entspricht. Die andere Phase hat einen wesentlich kleineren Schichtabstand als die α -Phase. Sie entspricht einer Bilayerstruktur mit sehr stark geneigten Alkylketten: Neigungswinkel $\alpha \approx 42^\circ$ (74).

Die Umwandlungstemperatur $T_{\beta/\alpha}$ steigt im allgemeinen mit der Kettenlänge. Das gleiche gilt für die Umwandlungstemperaturen innerhalb der β -Phase, die wahrscheinlich auf der Bildung von Pechhold-Kinken beruhen (69, 70, 95). Es handelt sich hierbei um den Übergang einer Folge von drei anti-Lagen einer Kette in eine gauche-anti-gauche-Konformation ($ga\bar{g}$). Die Kinkenbildung beruht demnach auf dem Auftreten von Rotationsisomeren.

Die simultane $ga\bar{g}$ -Isomerisierung erfordert in einem geordneten Alkylkettenverband ein wesentlich kleineres Aktivierungsvolumen als die Bildung einer einzelnen Gauche-Bindung im mittleren Kettenbereich. Sie ist daher in solchen Verbänden bevorzugt, obwohl ihre Aktivierungsenergie doppelt so groß ist. Aufgrund des Rotationspotentials in n-Butan läßt sich diese zu 14.94 kJ/mol abschätzen für eine isolierte Gauche-Bindung und zu 29.88 kJ/mol für eine $ga\bar{g}$ -Kombination. Für Polyethylen betragen die entsprechenden Werte 15.03 kJ/mol und 30.05 kJ/mol (55, 66).

Aus Platzgründen ist also in den vorliegenden Strukturen eine freie Rotation nicht möglich. Es muß sich daher um eine "kooperative" Reaktion handeln (96). Durch eine $ga\bar{g}$ -Isomerisierung wird die Kettenlänge in der Projektion der Kettenachse auf die Schichtnormale um einen Betrag $1.54 \cos(180 - 112) = 1.265 \text{ \AA}$ verkürzt ($1.54 =$ Bindungslänge der C-C-Einfachbindung in $\text{\AA}$).

Im Kettenbündel, in dem Energiedissipation entlang der Kette möglich ist, sollte sich dieses "Kinkinkrement" bei Raumtemperatur auf $1.02 \text{ \AA}$ verkürzen. Experimentell findet man Werte zwischen ca. 0.85 - $1.20 \text{ \AA}$ (25, 47, 70, 96 - 98).

Die Kettenverkürzung macht sich im Schichtabstand nicht bemerkbar, solange die Rotationsisomerisierung nur in einzelnen Ketten in statistischer Verteilung erfolgt. Wenn aber die überwiegende Mehrzahl der Ketten kooperativ reagiert, erfolgt eine sprunghafte Schichtabstandsänderung. Dies bedeutet, daß die scharfen Stufen nur auftreten, wenn besonders regelmäßige Strukturen mit hoher kooperativer Koppelung vorliegen. Dies ergibt sich aus dem allgemeinen kooperativen Verhalten.

Die Wahrscheinlichkeit der Kinkenbildung hängt vom Zustand der Nachbarkette ab: die Wahrscheinlichkeit ist größer, wenn in der Nachbarkette schon eine Kinke eingebaut ist. Die Wachstumsschritte sind nur dann deutlich schneller als die Keimbildungsschritte, wenn die Kinke in einer günstigen Position zur Nachbarkette gebildet wird. Sterische Effekte spielen hier eine wesentliche Rolle.

Die Kooperativität der Kinkblockbildung ist stark abhängig von der Kettenpackungsdichte und von der lateralen Anordnung. Optimal ist eine Packung mit $22-25 \text{ \AA}^2$ pro Alkylkette, die Keimbildung für Kinken hat dann einen großen sterischen Einfluß auf die Nachbarketten. Bei größeren Abständen erfolgt die Kinkenbildung sehr unregelmäßig, der sterische Einfluß ist schwächer und die Schichtabstände nehmen kontinuierlich ab (64, 90, 95, 99). Bei höherer Kettenpackungsdichte erfordert die Keimbildung der Kinken dagegen sehr viel höhere Energie. Nach WOBSE und LAGALY (90, 99, 100) soll diese für $A = 24 \text{ \AA}$ ca. 3 kJ betragen und $\geq 30 \text{ kJ}$ für $A \leq 20 \text{ \AA}^2$. Bei der hohen Packungsdichte kann daher ein direkter Übergang von der all-anti-Konformation in die Gaucheblockstruktur (siehe weiter unten) auftreten, weil die Keimbildungstemperatur so hoch werden kann, daß bereits der Stabilitätsbereich der Gaucheblocke erreicht wird. In solchen Fällen sind dann β_1 -Umwandlungen nicht mehr zu beobachten.

Die Schärfe der β/α -Umwandlung sollte mit zunehmender Kettenlänge ebenfalls zunehmen, weil die kooperative Länge und die Dimension des Kinkblocks größer werden.

Die Bildungsenthalpie für eine ideale isolierte Kink im Kettenbündel berechnet sich zu 3.48 kJ/mol. Experimentell wurden 3.06 kJ/mol ermittelt. Ähnlich gut stimmen auch berechnete (2.59–2.44 e.u.) und gemessene (2.32 e.u.) Entropieänderung überein (65, 67, 70, 72, 90, 94, 101, 102).

Wie bereits angedeutet, ordnen sich die einzelnen Kinken im wahrscheinlich zu Kinkblöcken (65, 67, 69, 70, 89, 90, 94). Für ihr Auftreten sprechen vor allem das mittlere Kinkinkrement und kalorische Daten (65, 67, 68, 90, 94). Mehrere kleine Umwandlungen in der β -Phase können als Kinken höherer Ordnung diskutiert werden (Jogs) oder als mehrere Kinken erster Ordnung. Diese beiden Möglichkeiten können aus dem Schichtabstand allein nicht unterschieden werden. Im Experiment findet man, daß die maximal mögliche Anzahl von Kinken in der β -Phase mit zunehmender Kettenlänge steigt. Nach Erreichen dieser maximalen oder kritischen Kinkenzahl $c_K \text{ max}$ erfolgt die β/α -Umwandlung (67, 90).

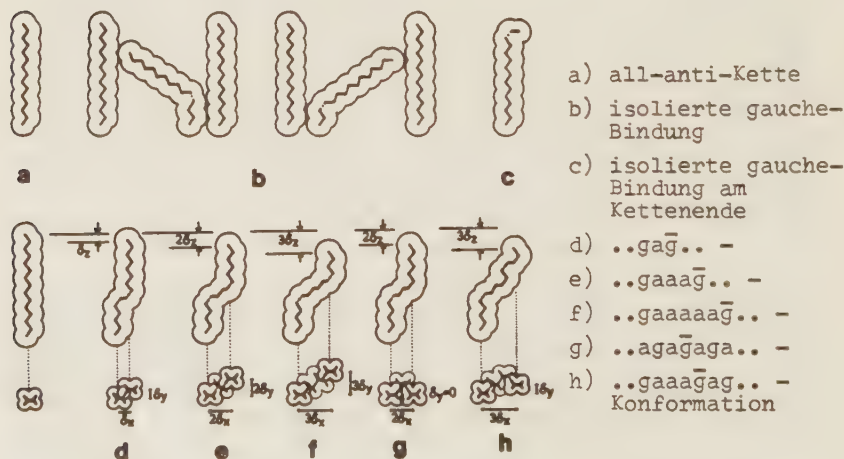


Abb. 8: Konformation von Alkylketten mit isolierter gauche-Bindung und mit Kinken (68).

$$(\delta_x = 1.78 \text{ \AA}, \delta_y = 1.27 \text{ \AA}, \delta_z = 1.27 \text{ \AA})$$

Die stufenweise Schichtabstandsänderung könnte auch durch Änderung des Neigungswinkels gedeutet werden. Es müßte dann aber für jede Kettenlänge ein anderer ausgezeichneter Winkel angenommen werden (64, 65).

Für die α -Phasen werden vor allem relativ gut geordnete Gaucheblockstrukturen diskutiert. Hier liegen sicher keine Pechhold-Kinken vor (64, 65, 67, 86, 90).

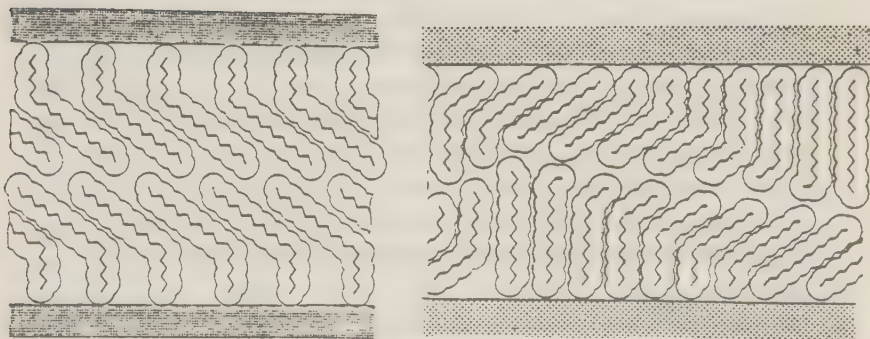


Abb. 9: Modell für geordnete Gaucheblockstrukturen

Aber auch in den α -Phasen treten häufig weitere, allerdings viel kleinere Sprünge ($0.4-0.8 \text{ \AA}$) als in den β -Phasen auf.

Als Funktion der Packungsdichte der Alkylketten lassen sich folgende Strukturtypen unterscheiden:

1. Bei $19-25 \text{ \AA}^2$ pro Kette stehen die Alkylketten in all-anti-Konformation senkrecht zur Silicatschicht. Sie bilden typische β -Strukturen aus. Kinkenbildung durch Rotationsisomerie führt zu stufenartigen Schichtabstandsänderungen in der β -Phase. Ab einer kritischen Kinkenkonzentration ist die β -Struktur instabil, Amphiphile werden desorbiert, der Schichtabstand nimmt um mehrere $\text{\AA}$ ab und man erhält die α -Phase. Die β/α -Umwandlungstemperatur nimmt mit steigender Kettenlänge zu und ist bei unterschiedlichen Kettenlängen von Kation und Alkanol niedriger.
2. Mit Packungsdichten $A > 25 \text{ \AA}^2$ bis $A < 31 \text{ \AA}^2$ treten bei Raumtemperatur zwei unterschiedliche Bilayerphasen auf. Bei höheren Temperaturen bilden sich im Bereich mit $27-31 \text{ \AA}^2$ α -Phasen. Wie bereits ausgeführt kann es sich bei diesen nicht um quasi-flüssige Strukturen handeln. Die Strukturen der α -Phasen sind noch ungeklärt; man diskutiert vor allem Gaucheblockstrukturen, aber auch helicale Anordnungen sind möglich (74). Die α -Phasen sind bei Raumtemperatur instabil; nach Entfernen der desorbierten Amphiphile tritt bei Raumtemperatur eine Phasentrennung auf.
3. Mit $31-34 \text{ \AA}^2$ korrespondieren die d-Werte mit Neigungswinkeln von $42-43^\circ$ bzw. alternativ mit einer 4_1 -helicalen Konformation. Diese Strukturen sind bei Raumtemperatur stabil. Bei Temperaturerhöhung nimmt der Schichtabstand zu, bis der Zustand der α -Phasen erreicht wird.
4. Stehen den Alkylketten jeweils mehr als $35 \text{ \AA}^2$ zur Verfügung, dann tritt wieder eine Entmischung in zwei Strukturen auf. Die eine davon entspricht der Anordnung für $31-34 \text{ \AA}^2$ pro Kette, die andere einer Struktur mit flachliegenden Ketten.

Für Strukturänderungen in Lipidschichten spielt das Modell des "Kettenschmelzens" eine wichtige Rolle. Das Konzept der Kinkblock- und Gaucheblockstrukturen, das von den n-Alkanol-n-Alkylammonium-Bilayerstrukturen der Schichtsilicatkomplexe

abgeleitet wurde, geht über die Vorstellung des Ketten-schmelzens hinaus (104). Es erlaubt eine größere Variabilität von Phasen und Phasenumwandlungen und liefert bei der Übertragung auf Strukturen bimolekularer Filme wichtige Folgerungen.

Die Kettenschmelze bei Lipiden entspricht möglicherweise einem Übergang in Gaucheblockstrukturen. Die Filmdicke erniedrigt sich um ähnliche Beträge wie in den Alkanol-Alkylammonium-Schichtsilicat-Modellen (30). Auch die Umwandlungswärmen sind von ähnlicher Größenordnung (28). Es ist daher zu prüfen, ob in Biomembranen und Membranlipidschichten nicht ähnliche Strukturumwandlungen vorliegen. Sie können dort sicher nicht so regelmäßig sein wie im Schichtsilicatmodell, denn sie sind aus komplizierten Mischungen verschiedener Komponenten aufgebaut. Dadurch sind größere Störeffekte einprogrammiert. Das Wechselspiel zwischen Kinkblock- und Gaucheblockstrukturen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung könnte aber die Eigenschaften und Funktionen der Membran beeinflussen (25). Die bei den Kinkblock- und Gaucheblock-Umwandlungen auftretenden Hysteresereerscheinungen (61, 62, 64, 105) sollten dabei von besonderer Bedeutung sein. Möglicherweise besteht zwischen Kinkblock- und Gaucheblockstrukturen ein ähnliches dynamisches Gleichgewicht wie im "fluid-mosaic"-Modell zwischen kristallinen und flüssig-kristallinen Bereichen postuliert wird.

D. Materialien und Methoden

1. Verwendete glimmerartige Schichtsilicate

Die verwendeten glimmerartigen Schichtsilicate und ihre charakteristischen Kenndaten sind in der folgenden Tabelle (Tab. 1) zusammengestellt (49, 75, 84, 160, 176).

Tab. 1: Kenndaten der untersuchten Schichtsilicate

Schichtsilicat (Herkunft)	CEC ¹⁾	A _e ²⁾	(x + y) ³⁾	Ladungs- verteilung
Montmorillonit (Grube Schwaiba, Niederbayern)	98	79	0.33	0.28-0.33
Beidellit (Unterrupsroth, Rhön)	111	54	0.44	0.39-0.46
Batavit (V8) (Kropfmühl bei Passau/Ndb.)	163	37	0.68	sehr homogen
Vermiculit (V16) (Magnesite-Mine, Llano County, Texas)	190	34	0.72	sehr homogen
Vermiculit (V17) (Castell, Llano County, Texas)	180-196	ca. 35	ca. 0.70	homogen
Vermiculit (V15) (Carl Moss Ranch, Llano County)	170-185	ca. 35	ca. 0.70	homogen
Vermiculit (VK) (Kropfmühl bei Passau/Ndb.)	150	37	0.67	homogen
Vermiculit (VS) (Südafrika)	176	36	0.67	annähernd homogen
Vermiculit (V14) (Zonolite Comp., USA, Sample 8)	-	-	-	relativ inhomogen
Vermiculit (V12) (Zonolite Comp., USA, Sample 5)	-	-	-	relativ inhomogen
Vermiculit (V2) (Zonolite Comp., USA, Sample 2)	-	-	-	relativ inhomogen
Vermiculit (VA) (Young River, Australien)	100-150	37-45	0.55-0.66	inhomogen

1) CEC = Kationenaustauschvermögen in mval/100 g

2) A_e = Äquivalentfläche in $\text{\AA}^2/\text{Ladung}$

3) (x + y) = Schichtladung (Ladung pro Si_4O_{10} -Einheit)

2. Darstellung der einzutauschenden kationischen Tenside

2.1. n-Alkylammoniumchloride (65)

Die n-Alkylammoniumchloride wurden aus n-Alkylaminen (Fa. Fluka, purissimum) mit 2n Salzsäure (Fa. Merck) hergestellt.

Dazu wurden die Amine in Ethanol/Wasser (5 : 95 v/v) bei 65°C gelöst. Bei längerkettigen Aminen wurde die zur Lösung gerade notwendige Menge von zusätzlichem Ethanol zugegeben. Es wurde dann 2n HCl zugetropft und der pH der Lösung auf 5.5-6.0 eingestellt. Das Zutropfen muß sehr langsam erfolgen, um ein Schäumen zu verhindern, das infolge der Grenzflächenaktivität besonders bei längerkettigen Verbindungen auftritt.

Durch Verdünnen mit Wasser wurde die n-Alkylammoniumchlorid-Lösung dann auf die gewünschte Normalität eingestellt und schließlich direkt zur Darstellung der homoionischen n-Alkylammonium-Schichtsilicate verwendet. Für diese Kationenaustauschreaktion empfehlen sich folgende Konzentrationen der n-Alkylammoniumchlorid-Lösungen:

$n_C > 16$	0.05 n
$10 \leq n_C < 16$	0.10 n
$7 \leq n_C < 10$	0.50 n
$n_C < 7$	2.00 n

Mit diesen Konzentrationen liegt man nicht immer unter der kritischen Mizellbildungskonzentration. Wenn der Kationenaustausch bei höheren Temperaturen durchgeführt wird, wie im vorliegenden Fall bei ca. 65°C, stört dies nicht. Mit dem Fortschreiten der Austauschreaktion verschwinden n-Alkylammoniumionen aus der Lösung, die kritische Mizellbildungskonzentration wird dann in allen Fällen unterschritten. In der Anfangsphase der Austauschreaktion wird durch die ausgetauschten anorganischen Kationen der wirksame Elektrolytgehalt erhöht. Dies kann dazu führen, daß zunächst die Viskosität im System sehr stark ansteigt.

Um dieser Besonderheit Rechnung zu tragen, wurde im folgenden das Experimentelle in allen Einzelheiten beschrieben.

a) Dihydrophytyltosylat

90 g destilliertes DHP (ca. 99%, HPLC) wurden mit 230 ml Toluol versetzt. In dieser farblosen Lösung wurden 19.6 g ZnO (bei 200°C ausgeheizt) suspendiert und schließlich noch 75.2 g umkristallisiertes p-Toluolsulfonsäurechlorid sowie 1.05 ml Pyridin zugegeben.

Die Mischung wurde zur gleichmäßigen Verteilung bei Raumtemperatur ca. 30 min gerührt, auf 75-80°C Badtemperatur erhitzt und 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Es hat sich dabei eine dünne weiße Schicht aus ZnCl_2 bzw. basischem Zinkchlorid gebildet. Die Lösung enthielt noch überschüssiges ZnO und p-Tosylchlorid in feiner Verteilung.

Nach beendeter Reaktion wurden zur Verseifung des überschüssigen p-Tosylchlorids und zum Lösen von ZnCl_2 350 ml Wasser zugegeben; es entstand eine zunächst ziemlich dicke milchige Suspension, wahrscheinlich verursacht durch gebildetes Zinktosylat, Zinkoxychlorid und Zinkoxid.

Nach mehrstündigem sehr kräftigen Rühren bei 60-70°C und anschließendem Abkühlen wurde die klare, leicht gelblich gefärbte Toluolphase abgetrennt und über wfr. Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abfiltrieren des Na_2SO_4 wurde das Toluol am Rotationsverdampfer entfernt.

Das so erhaltene DHP-Tosylat war ein klares gelbliches Öl (77.7% d. Theorie) und wurde ohne weitere Reinigung zum DHP-Phthalimid umgesetzt.

b) DHP-Phthalimid

68 g DHP-Tosylat wurden in 200 ml DMF gelöst und auf 60-70°C erwärmt. Dazu wurden in kleinen Portionen 34.5 g Phthalimid-Kalium, aus Phthalimid und KOH (163), eingetragen und 24 h bei ca. 65°C gerührt. Nach Abkühlen wurde von nicht umgesetztem Phthalimid-Kalium und von ausgefallenem Kaliumtosylat abfiltriert. Die DMF-Lösung wurde mit ca. 1 l CHCl_3 versetzt.

Dabei fiel wieder ein feinteiliger Niederschlag von Phthalimid-Kalium aus der Lösung, der nach zweitägigem Altern abfiltriert wurde. Die klare leuchtend gelb gefärbte DMF/ CHCl_3 -Lösung wurde dann zur Entfernung von DMF im Scheidetrichter mit insgesamt 12 l Wasser in ca. 5 Portionen extrahiert. Dazu wurde die Lösung jeweils mit etwa der doppelten Volummenge Wasser überschichtet, vorsichtig geschwenkt, mehrere Stunden zur Diffusion des DMF in die Wasserphase stehengelassen und danach die Waschphase abgetrennt. Schüttelt man die Mischung intensiv durch, so bildet sich eine stabile Emulsion, die auch durch hohe Elektrolytzugaben nur schwierig zu brechen ist. In diesen Fällen zieht sich die Auftrennung über Wochen hin. Nach dem Waschen war die CHCl_3 -Phase wieder trüb. Nachdem sie sich nach Filtration über wfr. Na_2SO_4 wieder geklärt hatte, wurden das CHCl_3 und Reste von DMF am Rotationsverdampfer und im Ölpumpenvakuum entfernt; das DHP-Phthalimid konnte so als orangegelbes Öl isoliert werden. Ausbeute: ca. 92% d. Theorie.

c) Die Hydrazinolyse des DHP-Phthalimid

54,5 g DHP-Phthalimid wurden in 600 ml 96%igem Ethanol gelöst und mit 20 ml Hydrazinhydrat (100%ig) verrührt. Nun wurde langsam erwärmt. Ab 40°C Badtemperatur trübte sich die Lösung und ab 80°C bildeten sich grobe, weiße Flocken (Zwischenprodukt der Hydrazinolyse), die sich schnell zu einer dicken Masse verdichteten. Es wurde insgesamt 6 h bei $85-90^\circ\text{C}$ gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel (Ethanol und überschüssiges Hydrazinhydrat) im Ölpumpenvakuum bei $80-100^\circ\text{C}$ Badtemperatur entfernt. Der trockne gelbliche Rückstand stellt das Zwischenprodukt der Hydrazinolyse dar und muß entsprechend der zu hohen Ausbeute mindestens 4% Verunreinigungen enthalten. Deshalb wurde dieses Rohprodukt mehrmals in Ethanol unter Rückfluß gekocht und von Ungelöstem abfiltriert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt als gelbliche, zähe Masse gewonnen. Sie erinnerte in ihrem Verhalten an teilweise aufgeschmolzenen Kunsthonig, lieferte aber einige scharfe Röntgeninterferenzen. Der lange d-Wert betrug ca. $42,0 \text{ \AA}$.

Insgesamt wurde dieses Produkt in 87%iger Ausbeute erhalten.

Zur Hydrolyse mit gleichzeitiger Umsetzung zum Ammoniumchlorid wurde das Produkt mit 750 ml 15%iger HCl mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei bildete sich eine zunehmend dicker werdende, leicht bräunliche, viskoelastische Masse; wahrscheinlich handelte es sich um ein Koazervat aus DHP-ammoniumchlorid mit wässriger HCl.

Im folgenden wurde versucht, die Substanz rein und trocken zu gewinnen:

- a) Auswaschen von überschüssigen HCl mit Wasser führt zur teilweisen Hydrolyse, das freie Amin schied sich als zähe Masse ab. Beim Versuch, sie abzufiltrieren, verschmierte sie sofort das Filterpapier.
- b) Jede Art von Trocknung führt zu einem dunkelbraunen, zähen Öl (Gefriertrocknung, Trocknen über H_2SO_4 , Abdestillieren von überschüssigem Wasser).
- c) Auch nach Ausschütteln mit NaOH, Extraktion des DHP-amins mit Ether, Einleiten von HCl und Abziehen des Ethers wurde wieder das dunkelbraune Öl erhalten.

Nach allen Erfahrungen mit dieser Substanz, läßt sie sich nur als Emulsion mit ca. 80 Gewichtsprozent Wasser gewinnen. Chemische Analysen sind daher nicht verwendbar. Auch IR- und NMR-Methoden sind unter diesen Umständen von geringer Aussagekraft.

Die puddingartige bzw. gerade noch fließfähige Substanz lieferte allerdings scharfe Röntgeninterferenzen; es handelte sich also um ein flüssig-kristallines System mit einer lamellaren Struktur. Die Lamellendicke betrug in Gegenwart von 80 Gew.% Wasser ca. 45-55 Å.

Daß es sich hier tatsächlich um das DHP-ammoniumchlorid handelte, geht eindeutig aus den erfolgreichen Kationenaustauschversuchen mit Schichtsilicaten hervor. Aus diesen Versuchen ergab sich auch der Ammoniumsalzgehalt zu ca. 20 Gewichtsprozent.

3. Darstellung der homoionischen Schichtsilicate durch Kationenaustausch

3.1. n-Alkylammonium-Schichtsilicate

Zur Herstellung der n-Alkylammonium-Schichtsilicate wurden die in den natürlichen Dreischicht-Tonmineralien eingebauten Zwischenschichtkationen (meist Alkaliionen oder Ca^{2+} - bzw. Mg^{2+} -Ionen) gegen die organischen Kationen eingetauscht (78, 79, 83). Zum Eintausch wurden die unter 2.1. beschriebenen n-Alkylammoniumchlorid-Lösungen verwendet. Der Ionenaustausch wurde nach dem besonders einfachen "batch"-Verfahren vorgenommen (65, 84, 160).

Die fein verriebenen Schichtsilicate wurden mit den wässrigen Lösungen der n-Alkylammoniumchloride bei 65°C unter gelegentlichem Umrühren behandelt. Die Lösungen wurden, bezogen auf das Kationenaustauschvermögen, in ca. 10-30%igem Überschuß angeboten. Bei zu großem Überschuß wird keine Tensidflockung mehr beobachtet. Durch die Aufnahme von überschüssigem Tensidsalz werden die Schichtsilicate kolloidchemisch umgeladen und stabile hochviskose Suspensionen stabilisiert. Es erfordert daher von Fall zu Fall etwas Fingerspitzengefühl, den richtigen Überschuß einzustellen, bei dem das Silicat optimal flockt und die Filtrationsdauer auf ein Minimum reduziert wird.

Um sicherzustellen, daß der Eintausch quantitativ erfolgte, erwies es sich als zweckmäßig, nach ca. 24-48 h die überstehende Gleichgewichtslösung abzutrennen, ca. zweimal mit Wasser nachzuwaschen und dann noch einmal die Alkylammoniumchlorid-Lösung zum Kationenaustausch anzubieten. Der Alkylammoniumgehalt dieser Lösung betrug nur noch ca. 30% der Austauschkapazität.

Der Austausch erfolgt bei niedrig geladenen Schichtsilicaten (Montmorillonit, Beidellit) relativ rasch und ist nach ca. 24 h beendet. Vermiculite reagieren wesentlich langsamer,

sie benötigen mehrere Tage bis Wochen, bei Glimmern kann ein quantitativer Austausch sogar Jahre dauern.

Bei dem großen Überangebot an n-Alkylammoniumchlorid in der Austauschlösung wird in den Schichtzwischenraum neben den eingetauschten Kationen auch überschüssiges Alkylammoniumsalz und im Gleichgewicht vorhandenes freies Alkylamin aufgenommen. Nach erfolgtem Ionenaustausch müssen die Präparate daher sorgfältig ausgewaschen werden. Dazu wurden sie zunächst mit Wasser (Entfernen der leichtlöslichen anorganischen Chloride), dann mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch (50:50 v/v), und schließlich mit Ethanol/Wasser 80:20 v/v behandelt. Der Waschvorgang muß bei der großen Alkylkettenlänge der eingesetzten n-Alkylammoniumchloride 10 bis 18 mal wiederholt werden. Pro g Silicat sollten jeweils 30 ml Waschflüssigkeit angeboten werden.

Das Auswaschen aus dem Schichtzwischenraum wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Amins an die Oberfläche bestimmt. Daher wurden die Proben nach jeder Erneuerung der Waschflüssigkeit jeweils mindestens 8 h unter dieser belassen; es wurde nur von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt oder aufgerührt. Danach wurde abgenutscht. Die so gereinigten, noch feuchten Präparate wurden zunächst luftgetrocknet, dann fein verrieben und bei 65°C und 10^{-4} Torr etwa 24 h HV-getrocknet.

3.2.1. Dihydrophytylammonium-Beidellit

Die über die GABRIEL-Synthese erhaltene Emulsion (aus DHP-ammoniumchlorid, Wasser und HCl) ist erwartungsgemäß in Wasser extrem wenig löslich, wohl aber in Ethanol. Der Kationenaustausch mußte deshalb in vorwiegend ethanolischer Lösung erfolgen.

Da das vorliegende Produkt/Wasser-Gemisch eine unbekannte Menge des gewünschten Ammoniumsalzes enthielt, mußte der

Austausch in mehreren Schritten unter sukzessiver Erhöhung des Angebots an Produkt erfolgen. Für die Einwaage wurde das Produkt als 100%ig angesehen und zunächst entsprechend dem Kationenaustauschvermögen des Beidellits in 30%igem Überschuß angeboten.

Für den Kationenaustausch wurde die abgewogene Menge des Produkts in der etwa 10-fachen Gewichtsmenge Ethanol gelöst und mit dem fein verriebenen Beidellit versetzt. Nach kräftigem Durchschütteln wurde mit Wasser auf das doppelte Volumen aufgefüllt und unter gelegentlichem Umrühren bei 50-60°C einen Tag getempert.

Am Ausmaß der Flockung konnte dabei leicht festgestellt werden, wie weit der Kationenaustausch fortgeschritten war. Da der Austausch bei Beidellit erfahrungsgemäß nach 24 h abgeschlossen ist und nach diesem ersten Austauschschritt noch kaum eine Flockung zu bemerken war, wurde das Angebot auf 100%igen Überschuß erhöht (2. Austauschschritt). Dazu wurde einfach die entsprechende Menge in ethanolischer Lösung zugesetzt und erneut 24 h getempert. Dieser Vorgang wurde wiederholt bis eine vollständige Flockung erreicht war, d.h. bis keine feinteiligen Reste von nicht umgesetztem Beidellit mehr erkennbar waren. Nun wurde abgesaugt, mit Wasser kurz nachgewaschen und der Vorgang sicherheitshalber noch einmal wiederholt. Nach erneutem Absaugen und Waschen wurde die Probe schließlich getrocknet und röntgenographisch untersucht. Der hohe Schichtabstand von 41.4 Å weist darauf hin, daß die Probe mehr als die äquivalente Menge an DHP-ammoniumionen enthielt; sie war mit überschüssigem DHP-amin gequollen.

Um dieses überschüssige DHP-amin auszuwaschen wurde noch einmal mit Wasser und dann so oft mit 90%igem Ethanol behandelt, bis der Schichtabstand der getrockneten Proben konstant blieb ($d = 24.2 \text{ Å}$). Änderungen im Benetzungs- und Dispergierungsverhalten wiesen darauf hin, daß der DHP-Beidellit hydrolysieren kann. Daher wurden die Proben während dieses Auswaschvorganges jeweils nur 15 min mit der Waschflüssigkeit geschüttelt.

Die ethanolischen Wasch- und Austauschflüssigkeiten wurden gesammelt und eingeengt. Zurück blieb ein zähes bräunliches Öl mit kristallinen Bestandteilen. Diese wurden abgetrennt und als vorwiegend aus $MgCl_2$ bestehend identifiziert. Das Öl wurde mit verdünnter HCl gekocht, um wieder das viskoelastische Ausgangsprodukt zu ergeben. Die jetzt etwas tiefere Färbung dieser Emulsion ließ auf geringe Verunreinigungen schließen, die nicht im Schichtzwischenraum gebunden wurden.

Aus der Rückwaage dieser Emulsion ließ sich in grober Näherung schließen, daß das puddingartige Ausgangsprodukt ca. 20 Gew.% DHP-ammoniumchlorid enthielt.

3.2.2. Dihydrophytylammonium-Vermiculite

Eingesetzt wurden vorwiegend Li-Vermiculite, weil diese kleinen Kationen bei Raumtemperatur im Schichtzwischenraum besonders gut beweglich sind. Alle Proben lagen als plättchenartige Pseudo-Einkristalle von ca. 3-10 mm Durchmesser und 0.1-2.0 mm Dicke vor. Sie wurden in diesem Zustand ohne Zerkleinerung dem Kationenaustausch unterzogen.

Der Austausch erfolgte wie bei DHP-ammonium-Beidellit aus ethanolischer Lösung. Es wurden insgesamt 5.65 g DHP-ammoniumchlorid-Emulsion in 50 ml Ethanol gelöst und diese Lösung entsprechend einer maximalen Austauschkapazität von 190 mval/100 g zu den eingewogenen Vermiculit-Proben gegeben, mit einem etwa 2,3-fachen Überschuß. Da diese Lösung einen niedrigen pH-Wert hatte, wurde mit Ethanol/Wasser verdünnt, bis ein pH-Wert von ca. 3-5 erreicht war.

Das Einsetzen der Kationenaustauschreaktion war an den großen Kristallen auch makroskopisch erkennbar. Sie wurden vom Rande her stark aufgeweitet, wobei sich bei dunklen Vermiculiten die Farbe stark aufhellte.

Nach 24-stündigem Stehen bei Raumtemperatur äußerte sich die Reaktion durch eine deutliche Quellung. Die einzelnen Proben unterschieden sich allerdings in ihrer Reaktivität sehr stark.

Nach 24 waren stark gequollen: Li-V12, Li-V14 und VK, deutlich angequollen: Li-V17, Li-VA und V15; makroskopisch noch unverändert waren V8, Li-V2 und Li-V16. Bei ihnen verläuft die Reaktion wesentlich langsamer.

Insbesondere Li-V12 zeigte eine rasche Quellung. Die Volumenzunahme war so stark, daß sich einzelne Schichtpakete von den Plättchen abtrennten und der Rest z.T. ziehharmonika-artig aufgeweitet war. Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden die einzelnen Präparate unter der Austauschlösung bei ca. 55°C getempert. Sie wurden maximal 57 Tage unter dieser ersten Austauschlösung belassen.

Nach Abtrennen dieser Austauschlösung und einmaligem Waschen mit Wasser wurde der Vorgang wiederholt (2. Austausch).

Anschließend wurden die Präparate - wie bei den n-Alkylammonium-Schichtsilicaten beschrieben - ausgewaschen. Dabei wurde nach jedem Waschvorgang röntgenographisch der Schichtabstand überprüft; die Waschungen wurden fortgesetzt bis sich keine Änderung der Schichtabstände mehr zeigte.

Zu Anfang waren die Schichtabstände durch den Gehalt an überschüssigem freien DHP-amin stark überhöht. Sie lagen zwischen 42 und 43 Å. Mit Li-V12 wurden aussergewöhnlich hohe d-Werte von ca. 51-53 Å erreicht. Mit zunehmender Waschdauer wurde das freie Amin eluiert, wobei sich gleichzeitig die Schichtabstände erniedrigten. Häufig traten dabei intermediär nicht-integrale (001)-Serien auf. In den Proben mit gleichmäßiger Ladungsverteilung zeigte das Auftreten integraler Serien mit Schichtabständen zwischen 28 und 34 Å die Beendigung des Auswaschens an.

Die für die Komplexbildung verwendeten Mengen der einzelnen Vermiculite und jeweiligen DHP-ammoniumchlorid-Angebote sind in Tab. 2 im Anhang aufgeführt. Zur Berechnung wurde vorausgesetzt, daß der Gehalt an DHP-ammoniumchlorid in der eingesetzten Emulsion 20 Gew.% beträgt. Die Tabelle enthält ausserdem die Reaktionszeiten (bei 60°C), die zum quantitativen Kationenaustausch benötigt wurden.

4. Zur Komplexbildung eingesetzte organische Verbindungen

4.1. Aus dem Handel bezogene Verbindungen

Die zur Bildung der Intercalationskomplexe verwendeten organischen Substanzen konnten zum größten Teil aus dem Handel bezogen werden. Sie sind in Tab. 3 unter Angabe von Lieferfirma und angegebenem Reinheitsgrad zusammengestellt. Glyceride und Lecithine wurden zum Schutz gegen Bakterienbefall im Kühlschrank bei ca. - 5°C aufbewahrt.

Tab. 3: Verwendete, aus dem Handel bezogene organische Ausgangsverbindungen

Substanz	Lieferfirma	Reinheitsgrad
n-Decanol	Fluka	purissimum
n-Dodecanol	Fluka	purissimum
n-Tetradecanol	Fluka	purissimum
n-Hexadecanol	Fluka	purissimum
n-Octadecanol	Fluka	purissimum
n-Eicosanol	Henkel	
n-Docosanol	Fluka	praktikum
Glycerin-1-monostearat	Roth	purum
Glycerin-1-monopalmitat	Roth	purum
Glycerin-1.3-distearat	Roth	purum
Glycerin-1.3-dipalmitat	Roth	purum
Glycerin-1.3-dimyristat	Roth	purum

Tab. 3: Fortsetzung

Substanz	Lieferfirma	Reinheitsgrad
Tricaprin	Fluka	technisch
Trilaurin	Roth	krist. purum
Trimyristin	Roth	99 %
Tripalmitin	Roth	99.5 %
Tristearin	Roth	99.5 % ROTICHROM ^R
Triarachidin	Sigma	99 %
Tribehenin	Sigma	99 %
Trimyristin	Roth	rekrist.
Tristearin	Roth	"purum"
D.L- β,γ -Dilauroyl- α -Lecithin	Fluka	purissimum
L- β,γ -Dimyristoyl- α -Lecithin	Fluka	purissimum
D.L- β,γ -Dipalmitoyl- α -Lecithin	Fluka	purissimum
L- β,γ -Distearoyl- α -Lecithin	Fluka	purissimum
L- β,γ -Dibehenoyl- α -Lecithin	Sigma	ca. 99 %
Eilecithin	Fluka	ca. 60 % Phosphatidylcholin
Glycerinmonooleat	Henkel	-
Glycerindioleat	Henkel	-

Tab. 3: Fortsetzung

Substanz	Lieferfirma	Reinheitsgrad
Phytol (3.7.11.15-tetramethyl- 2-hexadecen-1-ol)	Riedel-De Hään	Biosynth.
Farnesol (3.7.11-trimethyl-dodecyl- 2.6.10-trien-1-ol)	Roth	ca. 95%
Isophytol (3.7.11.15-tetramethyl- 1-hexadecen-3-ol)	BASF	-
Geraniol (3.7-dimethyl-2.6- octadien-1-ol)	Roth	purum, ca. 98%
Geranylaceton (6.10-dimethyl-undecyl- 5.9-dien-2-on)	BASF	-
Farnesylaceton (6.10.14-trimethyl-penta- decyl-5.9.13-trien-1-on)	BASF	-
Nerol (2.6-dimethyl-2.6- octadien-8-ol)	Roth	99%
Citronellol (Rhodinol) (3.7-dimethyl-6- octen-1-ol)	Fluka	purissimum
α -Jonon (4-(2.6.6-trimethyl-2- cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-on)	Roth	ca. 92%
β -Jonon (4-(2.2.6-trimethyl-1- cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-on)	Roth	ca. 96%
Nerolidol (Peruviol) (3.7.11-trimethyl- 1.6.10-dodecatrien-3-ol)	Fluka	purum, 99%
Linalool (3.7-dimethyl-1.6- octadien-3-ol)	Roth	purum, 99%
β -Carotin	Merck	synth., 97%

Tab. 3: Fortsetzung

Substanz	Lieferfirma	Reinheitsgrad
Vitamin K ₁ (Phyllochinon) (2-methyl-13-phytyl- 1.4-naphthochinon)	Merck	-
Vitamin E (α-Tocopherol) (2.5.7.8-tetramethyl-2-(4', 8',12'-trimethyltridecyl)- 6-chromanol	Merck	99%
Vitamin A ₁ (Axeophthol) (3.7-dimethyl-9-(2.6.6- trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)- 2.4.6.8-nonatetraen-1-ol)	Fluka	purissimum, 95%
Chlorophyll	Roth	pastös, nicht gekupfert

4.2. Durch Hydrierung gewonnene Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden durch katalytische Hydrierung der entsprechenden ungesättigten Alkohole im Autoklaven gewonnen (165):

Dihydrophytol	aus Phytol
Dihydroisophytol	aus Isophytol
Perhydrofarnesol	aus Farnesol
Hexahydronerolidol	aus Nerolidol

Als Katalysator diente Raney-Nickel (166, 167).

Als Beispiel sei die Hydrierung von Phytol näher beschrieben: Eine Lösung von 150 ml (= 0.43 mol) Phytol in 150 ml absolutem Ethanol (168) wurde mit einer Suspension von frisch gefälltem, hochaktiven Raney-Nickel (aus 12.75 g Ni/Al-Legierung, Merck) in 20 ml abs. Ethanol versetzt. Die Mischung wurde im Wasserstrahlvakuum gründlich entgast und in den Autoklaven überführt. Nach mehrmaligem Evakuieren und Belüften mit Wasserstoff wurde ein Anfangsdruck von ca. 75-90 at

Wasserstoff (je nach Hydrieransatz etwas unterschiedlich) eingestellt und kräftig gerührt. Nach einer kurzen Anlaufphase - Druckanstieg durch eine leichte Erwärmung - nahm der Druck zunächst sehr rasch ab; bereits nach zwei Stunden war der aus dem freien Autoklavenvolumen, der "eingesetzten Menge" von Doppelbindungen, sowie Anfangsdruck und Temperatur berechnete theoretische Enddruck annähernd erreicht. Sicherheitshalber wurde die Reaktionsmischung noch weitere 10-12 h unter dem verbleibendem Wasserstoffdruck belassen. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Entfernung des Lösungsmittels wurden die hydrierten Produkte im Hochvakuum destilliert.

Der Reinheitsgrad der Hauptfraktion wurde mittels IR-Spektroskopie, HPLC und C/H-Analyse zu mindestens 98% festgestellt.

5. Darstellung der Intercalationskomplexe durch Einlagerung in die homoionischen n-Alkylammonium-Schichtsilicate

5.1. Komplexbildung mit Mono-, Di- und Triglyceriden

Entsprechend der Schichtladung und dem Kationenaustauschvermögen können n-Alkylammonium-Montmorillonite bzw. Beidellite pro Formeleinheit maximal 1.63-1.74 Mol bzw. 1.53-1.65 Mol n-Alkanol aufnehmen (61, 160).

Zur Abschätzung der stöchiometrischen Verhältnisse bei der Bildung von Glyceridkomplexen kann davon ausgegangen werden, daß wegen der vergleichsweise großen Äquivalentfläche von $70 \text{ \AA}^2$ bzw. $54 \text{ \AA}^2$ pro Elementarladung des Montmorillonits bzw. Beidellits die polaren Glycerolreste flach auf der Silicatschicht angeordnet sind. An der Ausbildung bimolekularer Schichten im Schichtzwischenraum müssen dann vor allem die langen Fettsäurereste beteiligt sein. Man erhält die Molmenge des pro Mol Silicat einzusetzenden Glycerids, indem man ein Molekül Diglycerid zwei Molekülen Alkanol gleich-

setzt und ein Molekül Triglycerid drei Alkanolmolekülen. Zu den so berechneten Mengen (1.67 bzw. 1.54 "Mol" lange Alkylketten pro Mol Silicat) wurde ein Glyceridüberschuß von 30% hinzugerechnet, d.h. pro Mol Formeleinheit des Schichtsilicats wurden 2.16-2.17 "Mol" Alkylketten angeboten. Ein größerer Überschuß an Glycerid beeinflusst die Quellung nicht; die röntgenographische Auswertung wird dadurch aber unnötig erschwert, da zusätzlich zu den Interferenzen der gewünschten Intercalationskomplexe auch solche der reinen Glyceride sehr intensiv werden können.

Praktisch wurden die Glyceridkomplexe in Anlehnung an die Darstellung der gut untersuchten Alkanolkomplexe (61, 65, 160, 169) gewonnen. Die getrockneten Schichtsilicate wurden mit der entsprechenden Menge Glycerid fein verrieben und dann bei Temperaturen 5-10°C oberhalb des jeweiligen Glycerid-Schmelzpunkts mindestens 7 Tage getempert.

Um einheitliche Präparate zu erhalten, wurden die Proben zwischendurch mehrmals verrieben. Anschließend wurden die Einlagerungsverbindungen sehr langsam abgekühlt (ca. 5°C pro Stunde); dadurch wurde ein Einfrieren von Konformationsisomeren vermieden, die möglicherweise bei erhöhter Temperatur in den Alkylketten im Schichtzwischenraum gebildet werden.

In Tab. 4 sind die eingelagerten Glyceride mit den für die Komplexbildung eingewogenen Mengen zusammengestellt. Die Tabelle ist wieder im Anhang aufgeführt.

5.2. Komplexbildung mit synthetischen Lecithinen

Eine Einlagerung aus der Schmelze ist bei Lecithinen nicht möglich, da die jeweiligen Schmelzpunkte über 200°C liegen. Ein Erhitzen auf diese Temperaturen würde die unmittelbare Gefahr einer Zersetzung der empfindlichen Phospholipide mit

sich bringen, abgesehen von möglichen Abbaureaktionen des Alkylammonium-Schichtsilicats. Die Einlagerung mußte also aus Lösung erfolgen (170). Als geeignet erwies sich Chloroform (Fa. Merck, p.a.).

Als Ausgangssilicate wurden auch hier die n-Alkylammonium-Montmorillonite verwendet. Davon wurden 100 mg mit den entsprechenden Mengen an Lecithinen fein verrieben, mit ca. 5 ml CHCl_3 versetzt und gut durchgeschüttelt, so daß die Phospholipide völlig gelöst und der feinteilige n-Alkylammonium-Montmorillonit gut suspendiert war. Die Einwaagen wurden wie bei den Diglyceriden auf die zwei Alkylketten pro Lecithinmolekül berechnet (Tab. 5, Anhang).

Die Reaktionsmischungen wurden unter gelegentlichem Schütteln mindestens eine Woche bei Raumtemperatur gehalten. Zur Sicherstellung der vollständigen Einlagerung wurde anschließend noch weitere 7 Tage bei $35-40^\circ\text{C}$ getempert und schließlich das Lösungsmittel bei dieser Temperatur verdampft.

Die trockenen Präparate wurden vor der röntgenographischen Untersuchung nochmals fein verrieben.

Bei dieser Einlagerung aus CHCl_3 ist eine mikrobiologische Zersetzung des Lecithins unwahrscheinlich. Dafür sprechen vor allem die gefundenen hohen Schichtabstände der Einlagerungsverbindungen.

5.3. Einlagerung eines natürlichen Lecithingemisches: Eilecithin

Das eingesetzte Eilecithin, eine gelblich-braune pastöse Masse, liefert (001)-Interferenzen, die einem "langen d-Wert" (long spacing) von $46-47 \text{ \AA}$ entsprechen. Es wurden damit n-Alkylammonium-Montmorillonit- und -Beidellitkomplexe hergestellt. Je 100 mg der organophilen Schichtsilicate wurden mit 200 mg Eilecithin und 5 ml CHCl_3 versetzt und wie bei den reinen Lecithinen beschrieben weiterbehandelt. Nach erfolgter Einlagerung wurde die erste röntgenographische Meßserie durchgeführt.

Da es sich bei Eilecithin um ein Gemisch verschiedener Lecithine handelt, ist nicht auszuschließen, daß einzelne Komponenten bevorzugt eingelagert werden bzw. andere Komponenten selektiv nicht in den Schichtzwischenraum aufgenommen werden.

Es wurde daher der Gehalt an Eilecithin schrittweise erhöht, so daß auf 100 mg n-Alkylammonium-Schichtsilicat jeweils 250 mg, 300 mg 350 mg und schließlich 400 mg im Angebot standen. Die Veränderung der Schichtabstände mit Erhöhung des Eilecithingehaltes wurde röntgenographisch verfolgt.

5.4. Komplexbildung mit Phytol, Phytolderivaten und -Abkömmlingen

5.4.1. Direkte Einlagerung flüssiger Komponenten

Phytol und die meisten Phytolderivate bzw. Phytolabkömmlinge, die hier in die Silicate intercaliert wurden, liegen bei Raumtemperatur als Flüssigkeiten relativ geringer Viskosität vor. Sie können daher wie die Glyceride direkt eingelagert werden.

Es handelt sich hier um folgende Verbindungen:

Phytol, Dihydrophytol, Farnesol, Perhydrofarnesol, Isophytol, Dihydroisophytol, Geraniol, Geranylaceton, Farnesylaceton, Nerol, Citronellol, α - und β -Jonon, Nerolidol, Hexahydro-nerolidol, Linalool und Vitamin K₁.

In Anlehnung an die Herstellungsmethode der analogen Alkanolkomplexe wurden die getrockneten n-Alkylammonium-Schichtsilicate (Montmorillonite und Beidellite) mit einem Überschuß der einzulagernden Verbindung gut verrührt, etwa 7 Tage bei 60°C getempert und wieder langsam abgekühlt.

Da es sich hier um ausschließlich flüssige Verbindungen handelt, und somit keine Reflexe der freien Verbindung stören können, wurde ein größerer Überschuß angeboten: 2-4 Mol pro Mol $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ -Formeleinheit des Schichtsilicates. Bei zu großem Überschuß wird allerdings das Präparieren der Proben für die röntgenographische Messung erschwert, da die Präparate dann von wachsartiger bzw. zähflüssiger Konsistenz sind.

Zur groben Abschätzung des Platzbedarfs dieser Verbindungen wurde versucht, die Quellung mit Schichtsilicaten mittlerer Ladungsdichte (Vermiculit und Batavit) vorzunehmen. Die entsprechenden n-Alkylammonium-Vermiculite wurden als Einkristalle (ca. $4 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$) in Markröhrchen von 0.5 mm Durchmesser eingebracht und durch Aufsaugen mit der Gastkomponente (Phytol, Dihydrophytol etc.) getränkt. Nach Tempern bei 60°C wurde abgeschmolzen und langsam abgekühlt.

Mit diesen flüssigen Gastkomponenten erfolgt die Einlagerung auch ohne erhöhte Temperatur (171, 172). Es empfiehlt sich sogar, bei ungesättigten Verbindungen das Tempern zu unterlassen, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden (z.B. Phytadienbildung aus Phytol, die anscheinend vom Silicat katalysiert wird).

5.4.2. Einlagerung aus Lösung

Mit Vitamin E, Vitamin A_1 und β -Carotin ist eine direkte Einlagerung nicht möglich bzw. unzweckmäßig. Vitamin E ist eine bei Raumtemperatur sehr zähflüssige Substanz, die auch bei erhöhten Temperaturen (bis ca. 60°C) kaum an Viskosität verliert; Vitamin A_1 und β -Carotin sind fest (MP $63-64^\circ\text{C}$ bzw. 184°C), aber ziemlich temperaturempfindlich. Diese Verbindungen wurden daher wieder aus Lösung eingelagert.

Als Lösungsmittel konnten Chloroform oder Ether verwendet werden. Wegen der Temperaturempfindlichkeit wurde nicht getempert, dafür die Reaktionszeit aber verlängert auf insgesamt drei Wochen. Die Lösungsmittel wurden bei Raumtemperatur abgezogen.

5.4.3. Einlagerung von Chlorophyll

Auch für die Einlagerung des pastösen Chlorophylls mußte ein Lösungsmittel verwendet werden. Geeignet waren Diethylether oder Cyclohexan. Als Schichtsilicat wurden wieder n-Alkylammonium-Montmorillonite und -Beidellite verwendet. Da die Intercalation bei Raumtemperatur nur sehr langsam erfolgt, mußte getempert werden. Weil aber die Siedepunkte der geeigneten Lösungsmittel sehr niedrig liegen, wurden die Proben in Ampullen eingeschmolzen. Mit Cyclohexan wurde bei 65°C getempert, mit Ether nur kurzzeitig und gelegentlich auf 40°C erwärmt. Pro 100 mg Schichtsilicat wurden folgende Mengen Chlorophyll-Paste angeboten: 115 mg, 225 mg, 325 mg und 450 mg. Die Paste wurde jeweils als gesättigte Lösung eingesetzt. Zur vollständigen Einlagerung genügte eine Reaktionszeit von 10 Tagen.

5.4.4. Einlagerung von Chlorophyll-Lipid-Mischungen

Um gemischte Chlorophyll-Lipid-Komplexe herzustellen wurden äquimolare Mischungen von Chlorophyll mit Eilecithin, Glycerinmonooleat bzw. Glycerindioleat als Lösungen in Chloroform eingesetzt. Um eine selektive Einlagerung einer der beiden Komponenten zu verhindern, wurden die Lipide in geringem Unterschuß (90% der Aufnahmekapazität) eingesetzt. Die Einlagerung erfolgte wie bei reinem Chlorophyll.

Zum Vergleich wurden auch die reinen Oleate eingelagert. Darüberhinaus wurden auch äquimolare Mischungen von Glycerinmonooleat und -monostearat sowie Glycerindioleat und -distearat verwendet. Im Gegensatz zu den reinen Oleaten mußten die Oleat/Stearat-Mischungen bei 75-80°C getempert werden.

5.5. Intercalationskomplexe des DHP-ammonium-Beidellits mit n-Alkanolen und mit DHP

Die Intercalation in den DHP-ammonium-Beidellit gelang in der gleichen Weise wie die Intercalation in n-Alkylammonium-Beidellite. Zur Abschätzung des Angebotes wurde vorausgesetzt, daß pro Formeleinheit genauso viele DHP-ketten aufgenommen werden wie n-Alkylketten. Das bedeutet, daß ein großer Überschuß verwendet wurde. Auch die n-Alkohole wurden mit einem Überschuß von 50% angeboten, gut mit dem DHP-Beidellit vermischt und ca. 10°C über dem Schmelzpunkt des jeweiligen Alkanols 5 Tage getempert. Dihydrophytol wurde dagegen bei Raumtemperatur eingelagert.

6. Untersuchungsmethoden

6.1. Röntgenographische Methoden

Die Schichtabstände der Intercalationsverbindungen wurden durchwegs röntgenographisch ermittelt, entweder nach dem Debye-Scherrer-Verfahren oder mit dem Röntgendiffraktometer (Philips Norelco) unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Gelegentlich wurde auch die höher auflösende Co- oder Fe-Strahlung verwendet.

6.1.1. Röntgenaufnahmen nach DEBYE-SCHERRER

Es wurden Kammern mit einem Durchmesser von 114.8 mm verwendet. Die Proben wurden in Glaskapillaren (Markröhrchen) von 0.3 bzw. 0.5 mm Durchmesser eingefüllt; danach wurden die Kapillaren abgeschmolzen.

Bei rieselfähigen Pulvern und bei Flüssigkeiten bzw. Suspensionen war das Füllen der Markröhrchen problemlos. Letztere konnten aufgrund der Kapillarkräfte einfach aufgesaugt werden. Einige Präparate hatten wachsartige Konsistenz. In diesen Fällen wurden die Präparate entweder mit einem dünnen Glasfaden in die Markröhrchen eingeschoben, oder das trockene Silicat wurde direkt in den Glaskapillaren mit dem Intercalat gemischt. Hierzu wurde zunächst die entsprechende einzulagernde Verbindung in flüssigem Zustand in die an der Spitze abgebrochenen Markröhrchen aufgesaugt und dann an einem Ende abgeschmolzen. Das entsprechende Schichtsilicat wurde anschließend nach der üblichen Methode eingefüllt. Durch Erhitzen des unteren Endes der Kapillare wurde die einzulagernde Verbindung in die Silicatschicht hochgetrieben. Die gute Durchdringung war an der Farbvertiefung deutlich erkennbar. Die Markröhrchen wurden dann einige Tage bei erhöhter Temperatur gehalten und für die Untersuchung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Belichtungszeiten betrugen je nach Brennfleckgröße und Röntgenleistung 45 Minuten bis 12 Stunden. Unter Verwendung eines speziellen Primärstrahlfängers (65, 89) in den Debye-Scherrer-Kammern konnten Schichtabstände bis über 70 Å in der ersten Ordnung noch sicher erkannt werden, d-Werte bis zu 50 Å konnten genau vermessen werden.

6.1.2. Untersuchungen mit dem Röntgendiffraktometer

Mit einer speziellen Heizvorrichtung am Diffraktometer (67, 89) konnten Messungen bei höheren Temperaturen (bis zu 120°C) durchgeführt werden. Die Temperaturen konnten mit Hilfe einer Si-Heizscheibe eingestellt werden und über einen Präzisions-Thermistor-Regler auf $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten werden. Die absolute Messung erfolgte mit einem Ni/CrNi-Thermoelement direkt an der Probe (mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$).

Ebenso konnte über einen Kryostaten bei tieferen Temperaturen gemessen werden.

Die Temperaturbestimmung erfolgte über eine Eichkurve. Zur Erstellung dieser Eichkurve wurden kristalline Eichsubstanzen mit einem definierten Schmelzpunkt langsam erhitzt; gleichzeitig wurden die "long spacings" dieser Substanzen registriert. Der Zusammenbruch des Kristallgitters, der den Schmelzpunkt auszeichnet, kann eindeutig am Verschwinden dieser "long spacings" innerhalb eines Temperaturbereichs von 0.1-0.2°C erkannt werden. Die Richtigkeit der Temperaturbestimmung wurde gelegentlich mit Hilfe dieser Eichsubstanzen überprüft.

Die Präparate wurden bei Raumtemperatur in die Vertiefung in die Vertiefung des Objektträgers gefüllt und sorgfältig glattgestrichen, um eine möglichst gute Parallelorientierung der Kristallite zu gewährleisten. Die Temperatur wurde in

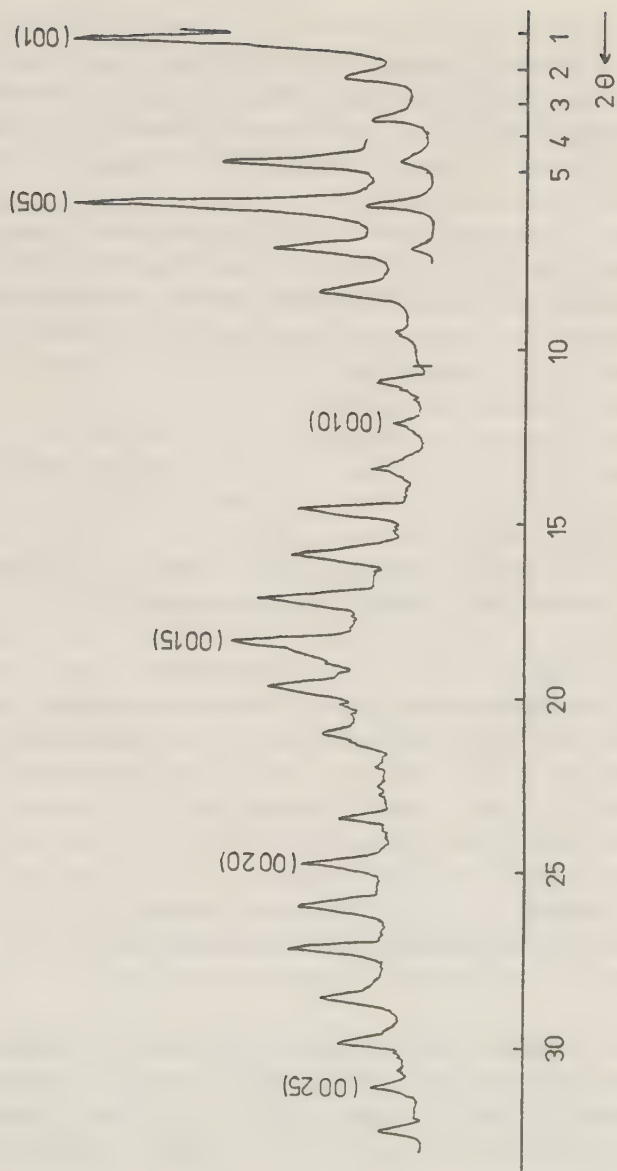
Schritten von $1-5^{\circ}\text{C}$ erhöht und anschließend ebenso erniedrigt. Beim Aufheizen tritt Temperaturkonstanz bereits nach 0.5-1.0 Minuten, beim Abkühlen nach 1.5-3.0 Minuten ein. Sicherheits- halber wurde aber nach jeder neuen Temperatureinstellung mindestens 5 Minuten gewartet, um eine gleichmäßige Proben- temperierung zu gewährleisten.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden alle Messreihen mindestens zweimal durchgeführt.

Um für kleine Θ -Winkel eine gute Auflösung zu erhalten, wurde mit sehr engen Spalten gearbeitet ($1/4^{\circ}$, 0.1 mm, $1/4^{\circ}$). Dadurch wurde aber die Intensität der höheren Ordnungen zu schwach gemessen. Da jedoch die Absolutintensitäten in den meisten Fällen nicht ausgewertet wurden, wurde die Mehrzahl der Messungen mit den oben genannten engen Spalten durchge- führt. Dabei konnten bei Montmorillonit 2-5 Ordnungen von (001)-Reflexen erhalten und ausgewertet werden, bei Beidellit 5-8 Ordnungen und bei Vermiculiten bis zu 12 Ordnungen. Bei Anpassung der Spaltbreite an den Beugungswinkel können im günstigsten Fall sogar bis zu 30 Ordnungen beobachtet werden wie das Beispiel des Eilecithinkomplexes von n-Octa- decylammonium-Beidellit in Abb. 10 zeigt.

Da die Proben infolge größerer Volumenänderungen während der Temperaturerhöhung aufblähen können bzw. beim Abkühlen rissig werden oder einsinken können, mußte die Oberfläche der Präparate im Objektträger regelmäßig kontrolliert und gegebenenfalls nachgeglättet oder manchmal sogar nachpräpa- riert werden.

Abb. 10: Diffraktometerdiagramm des Eilecithinkomplexes von n-Octadecylammonium-
Beidellit



6.2. Reinheitsprüfung mit der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)

Zur Identifizierung von Substanzgemischen (z.B. Chlorophyll) und zur Überprüfung der Reinheit eingesetzter Verbindungen wurde auch das besonders schnelle Verfahren der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie herangezogen. In den meisten Fällen wurde nach der "reversed phase"-Methode gearbeitet. Dazu wurde eine mit HYPERSIL^R Shandon ODS (Korngröße 5 μ) gefüllte Säule (250 mm x 4.6 mm) eingesetzt. Als Laufmittel dienten vor allem Wasser/Methanol/Ethanol-Gemische. Die Überprüfung der "purissimum" Lecithine, sowie die Trennung des Eilecithin-Gemischs erfolgten nach PORTER et al. (177) mit Methanol/Wasser/Chloroform (105:5:10 v/v). Die Triglyceride wurden in Anlehnung an PLATTNER et al. (178) über eine mit Kieselerde gefüllte Säule - NUCLEOSIL^R 50 - (Korngröße 5 μ , 250 mm x 4.6 mm) getrennt. Als Laufmittel diente i-Octan/Essigsäure/Ether (98:1:1 v/v). Mit dieser Säule werden im Gegensatz zur HYPERSIL-Säule langkettige Verbindungen vor kurzkettigen eluiert.

Die Elution erfolgte isokratisch; über einen Umschaltmechanismus konnte aber die Laufmittelmischung in vier Schritten geändert werden (entsprechend einer abnehmenden Polarität bei HYPERSIL^R). Bei der Trennung des Chlorophyll-Gemischs wurde z.B. mit Methanol/Wasser 85:15 v/v gestartet; nach 5 min wurde auf Methanol/Wasser 95:5 v/v umgeschaltet, nach insgesamt 11 min auf 100%iges Methanol und schließlich nach insgesamt 17 min auf Methanol/Ethanol 50:50 v/v (179). Dieses Verfahren war übersichtlicher und besser reproduzierbar als das direkte Gradientenverfahren.

Zur Detektion wurden ein Differentialrefraktometer (Fa. Melz, LCD 201) bzw. ein UV-Detektor ("variable wavelength monitor", Knauer), zum Teil gleichzeitig eingesetzt, deren Signale auf einem Zweikanalschreiber (Fa. Knauer) ausgegeben wurden.

6.3. Reinheitsprüfung mit Infrarotspektrophotometrie

Zur Charakterisierung der zur Intercalation eingesetzten Verbindung bzw. zur Überprüfung ihrer Reinheit wurden z.T. auch IR-Spektren mit herangezogen. Für die IR-Untersuchungen stand ein Spektralphotometer (325, Fa. Perkin Elmer) zur Verfügung, ein hochauflösendes Zweistrahl-Gittergerät.

Für die Messungen wurden entweder KBr-Preßlinge oder Nujol-Verreibungen bei festen Substanzen verwendet. Für flüssige Verbindungen standen Küvetten mit NaCl- und KBr-Fenstern zur Auswahl.

6.4. UV-Spektroskopie

Zur Überprüfung des Chlorophyllgehalts der aus dem Handel bezogenen pastösen Chlorophyllmasse wurden UV-Messungen durchgeführt. Das verwendete UV-Gerät war ein Varian-Cary-Spektrometer. Gemessen wurde in 1 ml Glasküvetten mit 1 mm Schichtdicke gegen eine Lösungsmittel-Vergleichsküvette. Der abgefahrene Wellenlängenbereich reichte von 700 nm bis 280 nm.

E. Ergebnisse und Diskussion

I. Komplexverbindungen der n-Alkylammonium-Schichtsilicate mit Glyceriden und Lecithinen

Lipide nehmen bei Aufbau und Funktion biologischer Membranen eine zentrale Stellung ein. Sie bilden die grundlegende Struktureinheit aller Biomembranen: die Lipidbilayer. Nach TRÄUBLE kann der Transport kleiner Moleküle durch die Membran auf Wanderung von Konformationsdefekten in den Alkylketten zurückgeführt werden. Spezielle Konformationsdefekte sind von FECHHOLD als definierte Kinken in die Strukturbetrachtung von langkettigen Polymeren eingeführt worden.

Zum Verständnis der Funktionsweise der Lipidschichten müssen ihre Struktur und Strukturänderungen durch Phasenübergänge weitgehend bekannt sein.

Lipideinlagerungsverbindungen quellungsfähiger Schichtsilicate eignen sich besonders gut als einfache Modelle für die Lipidschichten in Biomembranen: derartige Komplexe bieten den Vorteil, daß grundlegende Daten über Struktur und Strukturänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur röntgenographisch direkt zugänglich sind.

Das Hauptinteresse gilt dabei Komplexen mit Phospholipiden, hier Lecithinen (Phosphatidylcholine), da sie mit Abstand die wichtigste Gruppe von Lipiden in Biomembranen darstellen. Da diese Systeme relativ kompliziert aufgebaut sind, wurden zuerst die wesentlich einfacheren Glyceridkomplexe (Mono-, Di- und Triglyceride) untersucht. Es sollte dadurch auch der Einfluß der polaren Gruppe auf den Filmzustand besser verstanden werden. Eine besonders ausführliche Studie wurde an Triglyceridkomplexen durchgeführt, zumal auch aus der Literatur gerade über Triglyceride ein aussergewöhnlich umfangreiches Datenmaterial zur Verfügung steht.

1.1. Ergebnisse mit Mono-, Di- und Triglyceridkomplexen von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten

Mono- und Diglyceride unterscheiden sich stark von den Triglyceriden. Hauptursache dafür sind die freien OH-Gruppen am Glycerolrest, und damit die Kräftebalance zwischen polaren und unpolaren Anteilen bei gegebener Kettenlänge. Die Unterschiede sind in freien Glyceriden umso stärker ausgeprägt, je kürzer die Alkylketten der Fettsäurereste sind (180).

Monoglyceride mit nur einem langkettigen Alkylrest und zwei freien OH-Gruppen besitzen ausgeprägten Tensidcharakter; sie können pro Molekül zwei Wasserstoffbrückenbindungen zur Silicatschicht ausbilden. Dieser Charakter ist bei Diglyceriden mit zwei Fettsäureresten und nur einer OH-Gruppe schon deutlich abgeschwächt. Triglyceride besitzen dagegen überhaupt keine freien OH-Gruppen mehr. Wechselwirkungen mit der polaren Silicatschicht sind daher nur noch über die Glycerin-Sauerstoffatome möglich; als stabilisierende Faktoren sind allenfalls noch Wechselwirkungen zwischen den Carboxylsauerstoffatomen und den Ammoniumgruppen der Kationen denkbar. Es muß daher mit unterschiedlichem Bilayerverhalten der Glyceride in Abhängigkeit vom Veresterungsgrad gerechnet werden.

Die Darstellung der Glyceridkomplexe ist in Kapitel D 5.1. beschrieben. Es wurden ausschließlich einsäurige Glyceride mit gesättigten, unverzweigten Säureresten und gerader C-Atomzahl in den Ketten verwendet. Mono-, Di- und Triglyceride wurden als Komplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten untersucht und besonders umfangreich Triglyceride als Komplexe von n-Alkylammonium-Beidelliten. Die höhere Schichtladung des Beidellits ermöglicht Komplexbildung unter extremen Kettenlängendifferenzen zwischen Säurerest der Triglyceride und Kationkette. Während bei n-Decylammonium-Montmorillonit insbesondere mit längerkettigen Glyceriden (z.B. Tripalmitin) bereits große Unsicherheiten hinsichtlich Anzahl, Schärfe und Integralität der (001)-Interferenzen sowie der Reproduzierbarkeit der Schichtabstände auftreten, läßt n-Octylammo-

nium-Beidellit selbst noch mit Tribehenin eindeutige Meß-
ergebnisse zu, obwohl hier die Länge des Triglyceridmoleküls
etwa der dreifachen Länge des Kations entspricht.

Die Schichtabstände der Glyceridkomplexe wurden im allgemeinen
in Abhängigkeit von der Temperatur am Röntgendiffraktometer
registriert. Jede dieser Meßserien wurde mindestens einmal,
meist zweimal wiederholt.

Die Meßwerte der Beidellitkomplexe sind dabei im Bereich
von $\pm 1 \text{ \AA}$ hervorragend reproduzierbar, vorausgesetzt das
verwendete Glycerid weist einen ausreichenden Reinheitsgrad
(ca. 99%) auf. Verunreinigungen wirken sich - je nach Aus-
maß - in einer erheblichen Abweichung der Meßwerte aus.
Bei den Montmorillonitkomplexen tritt bei größeren Unter-
schieden in den Kettenlängen von Kation und Säurerest eine
schlechtere Reproduzierbarkeit auf.

In Tabelle 6 a-d sind die untersuchten Glyceridkomplexe
übersichtlich zusammengestellt. Zur Benennung der einzelnen
Glyceride bzw. n-Alkylammoniumkationen sind immer nur die
entsprechenden Anzahlen von C-Atomen in den jeweils enthalte-
nen Alkylketten angegeben: n_C für die Kationen, n_X für die
Fettsäurereste der Glyceride.

Tab. 6: Glyceridkomplexe der n-Alkylammonium-Montmorillonite
und -Beidellite

a) Monoglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten

Kation $n\text{-C}_{n_C}\text{H}_{2n_C+1}\text{NH}_3^+$	Monoglycerid
mit $n_C = 10$	mit $n_X = 16, 18$
$n_C = 12$	$n_X = 16, 18$
$n_C = 14$	$n_X = 16, 18$
$n_C = 16$	$n_X = 16, 18$
$n_C = 18$	$n_X = 16, 18$
$n_C = 22$	$n_X = 16, 18$

b) Diglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten

Kation $n\text{-C}_{n_C}\text{H}_{2n_C+1}\text{NH}_3^+$	Diglycerid
mit $n_C = 10$	mit $n_X = 14, 16$
$n_C = 12$	$n_X = 14, 16, 18$
$n_C = 14$	$n_X = 14, 16, 18$
$n_C = 16$	$n_X = 14, 16, 18$
$n_C = 18$	$n_X = 14, 16, 18$
$n_C = 22$	$n_X = 14, 18$

c) Triglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten

Kation $n\text{-C}_{n_C}\text{H}_{2n_C+1}\text{NH}_3^+$	Triglycerid
mit $n_C = 10$	mit $n_X = 10, 12, 14, 16, 18$
$n_C = 12$	$n_X = 10, 12, 14, 16, 18$
$n_C = 14$	$n_X = 10, 12, 14, 16, 18$
$n_C = 16$	$n_X = 10, 12, 14, 16, 18$
$n_C = 18$	$n_X = 12, 14, 16, 18$
$n_C = 22$	$n_X = 12, 14, 16, 18$

d) Triglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Beidelliten

Kation $n\text{-C}_{n_C}\text{H}_{2n_C+1}\text{NH}_3^+$	Triglycerid
mit $n_C = 8$	mit $n_X = 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22$
$n_C = 10$	$n_X = 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22$
$n_C = 12$	$n_X = 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22$
$n_C = 14$	$n_X = 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22$
$n_C = 16$	$n_X = 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22$
$n_C = 18$	$n_X = 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22$
$n_C = 20$	$n_X = 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22$
$n_C = 22$	$n_X = 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22$
$n_C = 24$	$n_X = 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22$

1.2. Ergebnisse in Abhängigkeit von der Temperatur

Das temperaturabhängige Verhalten der Glyceridkomplexe wurde im Bereich von ca. 20-120°C untersucht.

Im allgemeinen werden dabei typische β/α -Umwandlungen beobachtet. Ein typisches Beispiel ist in der Abb. 11 für den Tristearinkomplex von n-Hexadecylammonium-Beidellit dargestellt.

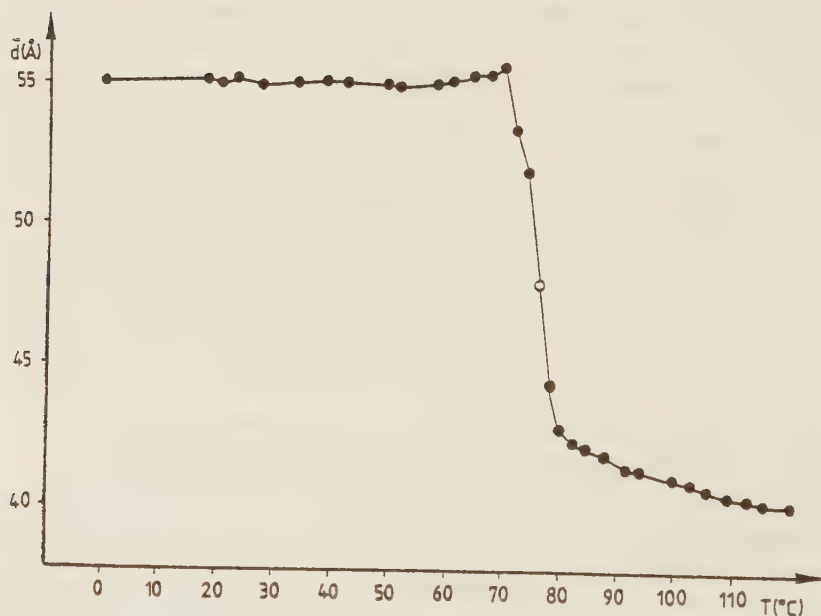


Abb. 11: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Tristearinkomplex von Hexadecylammonium-Beidellit

Bei niedrigen Temperaturen werden die höchsten d -Werte (d_{β}) gefunden, bei einer bestimmten Temperatur ($T_{\beta/\alpha}$) bzw. in einem bestimmten Temperaturintervall ($\Delta T_{\beta/\alpha}$) nehmen diese stark ab. Bei weiterem Aufheizen nehmen diese niedrigen Schichtabstände (d_{α}) zwar noch weiter ab, aber nur um einen vergleichsweise geringen Betrag.

Dieses Verhalten ist auch von anderen Komplexverbindungen der n -Alkylammonium-Schichtsilicate bekannt, z.B. von Komplexen mit n -Alkanolen (49). Im Gegensatz zu diesen ist das β/α -Umwandlungsintervall bei Glyceridkomplexen relativ breit. Im Umwandlungsbereich ist bei den Montmorillonitkomplexen häufig nur noch eine einzige (001)-Interferenz auswertbar. Diese ist zudem oft verbreitert, so daß die Fehlergrenzen relativ hoch sind. Die Beidellitkomplexe liefern dagegen immer mindestens zwei Ordnungen von hinreichender Schärfe. Auch sind in der β - und α -Phase bis zu 6 Ordnungen beobachtbar; die Reflexe sind zudem schärfer als bei den Montmorillonitkomplexen, die Ergebnisse sind also genauer.

Besonderheiten treten auf, wenn sich Alkylammoniumkation und Glycerid in der Alkylkettenlänge stark unterscheiden. Bei großen Differenzen tritt häufig Entmischung in zwei Tieftemperaturphasen auf, von denen die mit dem höheren Schichtabstand der normalen β -Phase entspricht. Die andere Phase hat einen sehr viel niedrigeren Schichtabstand, der im allgemeinen erheblich unter dem der α -Phase liegt. Diese beiden Tieftemperaturphasen können in den Röntgendiagrammen der Beidellitkomplexe eindeutig voneinander getrennt werden. Häufig ist aber eine der beiden Phasen nur durch einen (001)-Reflex zu charakterisieren. Bei den Montmorillonitkomplexen sind die Reflexe für unterschiedliche Schichtabstände überlagert, so daß sie nicht getrennt ausgewertet werden können. In diesen Fällen, und insbesondere wenn sehr kurze Ketten mit beteiligt sind, ist auch der Bereich der Phasenumwandlung besonders verbreitert, so daß manchmal eine genaue Positionierung der Umwandlungstemperatur $T_{\beta/\alpha}$, sowie des Endpunkts der β -Phase (β_w) und des Anfangs der α -Phase erschwert ist.

1.3. Temperaturabhängigkeit der Triglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Beidelliten

Es wurden durch Variation von Alkylkettenlänge des Kations und der Fettsäurereste in den Triglyceriden insgesamt 63 verschiedene Komplexe hergestellt und untersucht, jeweils in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 12-26). In den Abbildungen sind die Schichtabstände in Abhängigkeit von der Temperatur jeweils in Gruppen zusammengefaßt mit gleicher Differenz von Kationkettenlänge (n_C) und Kettenlänge im Fettsäurerest des Triglycerids (n_X). Die einzelnen Gruppen lassen sich dann benennen nach $n_C - n_X = \pm y = \text{const.}$

Der Umfang dieser Untersuchungsserie wurde entsprechend dem vorhandenen Ausgangsmaterial maximal ausgedehnt, um möglichst genaue strukturelle Details über Triglyceridfilme zu erhalten.

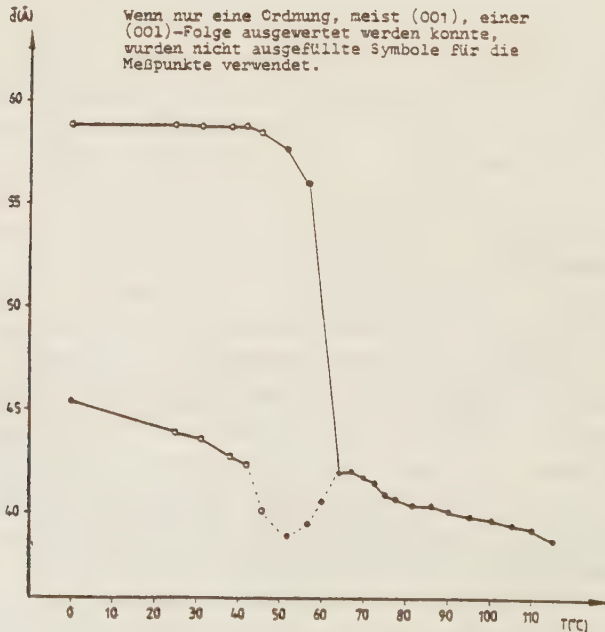


Abb. 12: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Tri-beheninkomplex von Octylammonium-Beidellit
Gruppe: $n_C - n_X = -14$.

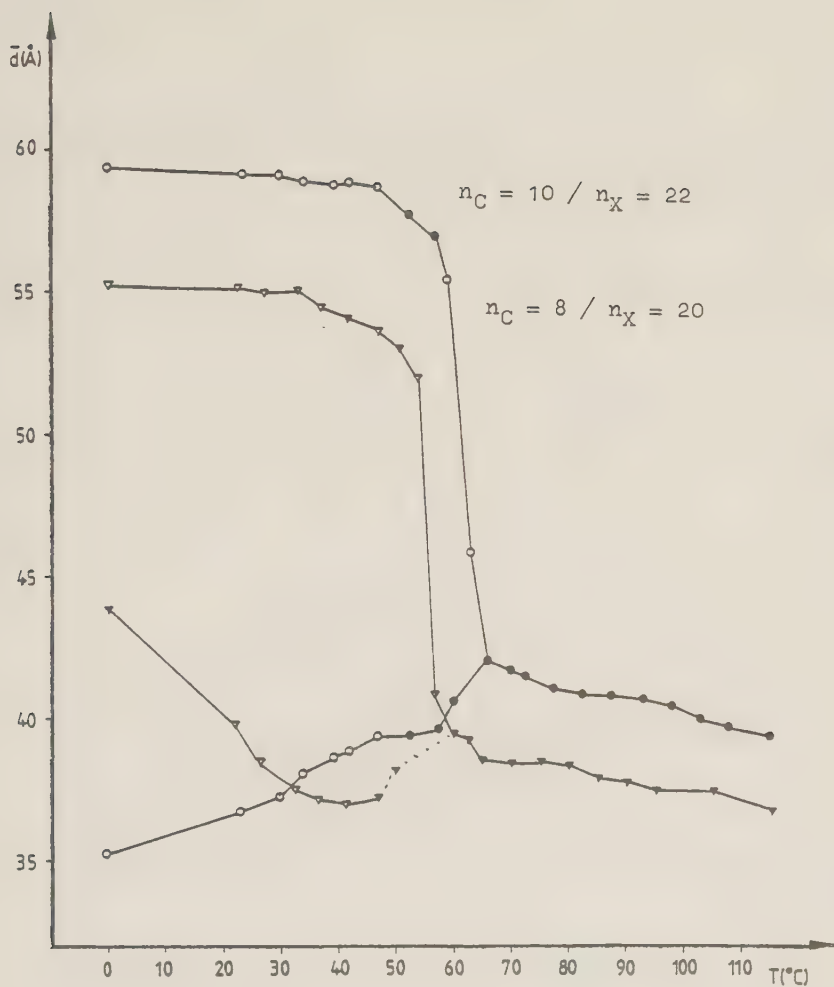


Abb. 13: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n -Alkylammonium-Beidellite aus der Gruppe $n_C - n_X = - 12$

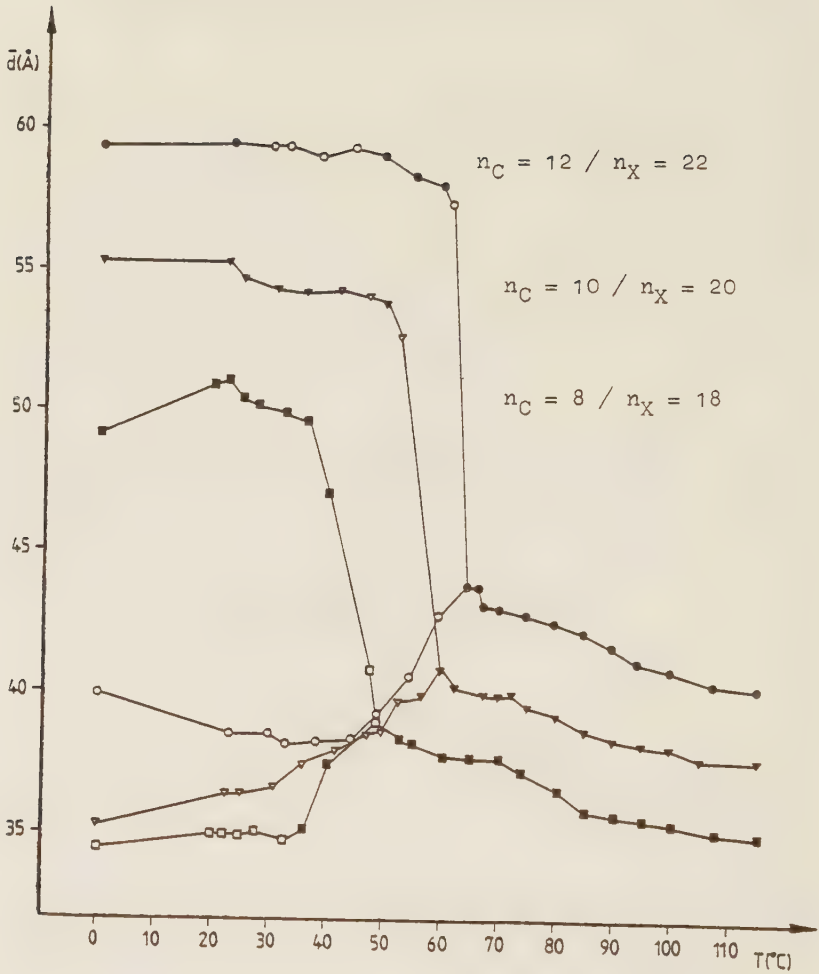


Abb. 14: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n -Alkylammonium-Beidellite aus der Gruppe $n_C - n_X = -10$

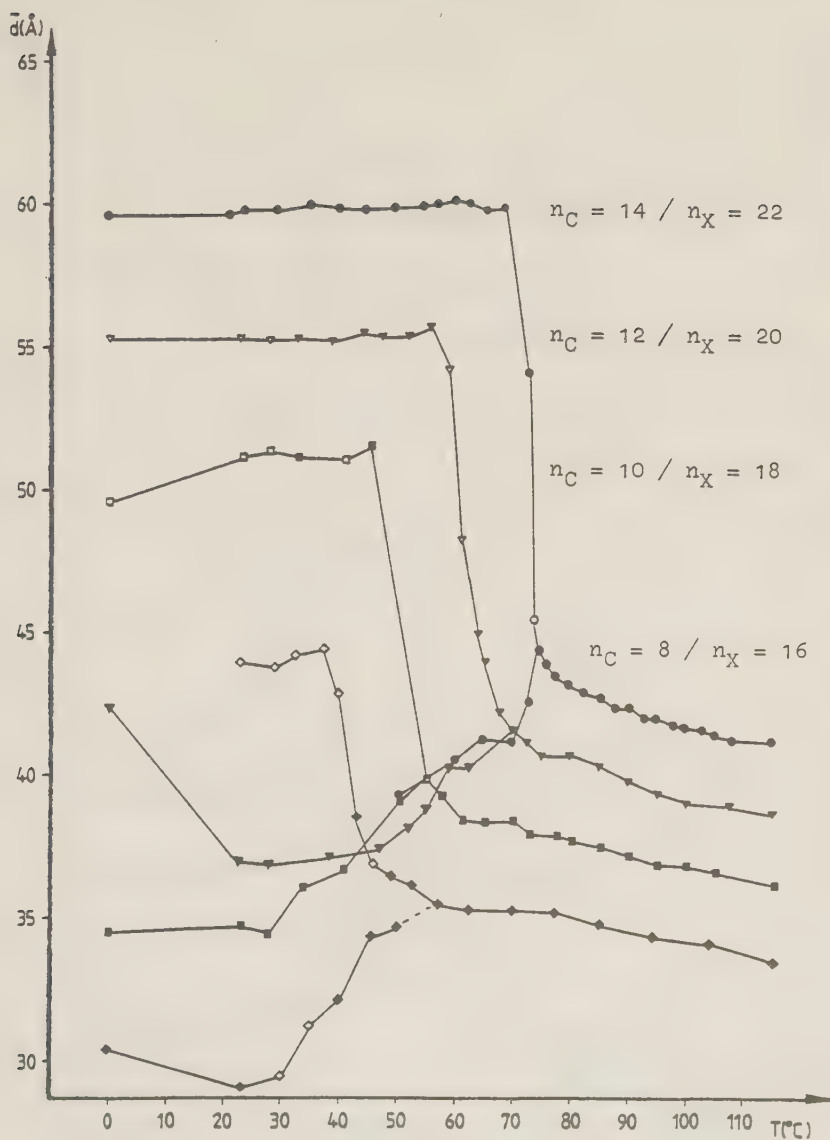


Abb. 15: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n-Alkylammonium-Beidellite aus der Gruppe $n_C - n_X = - 8$

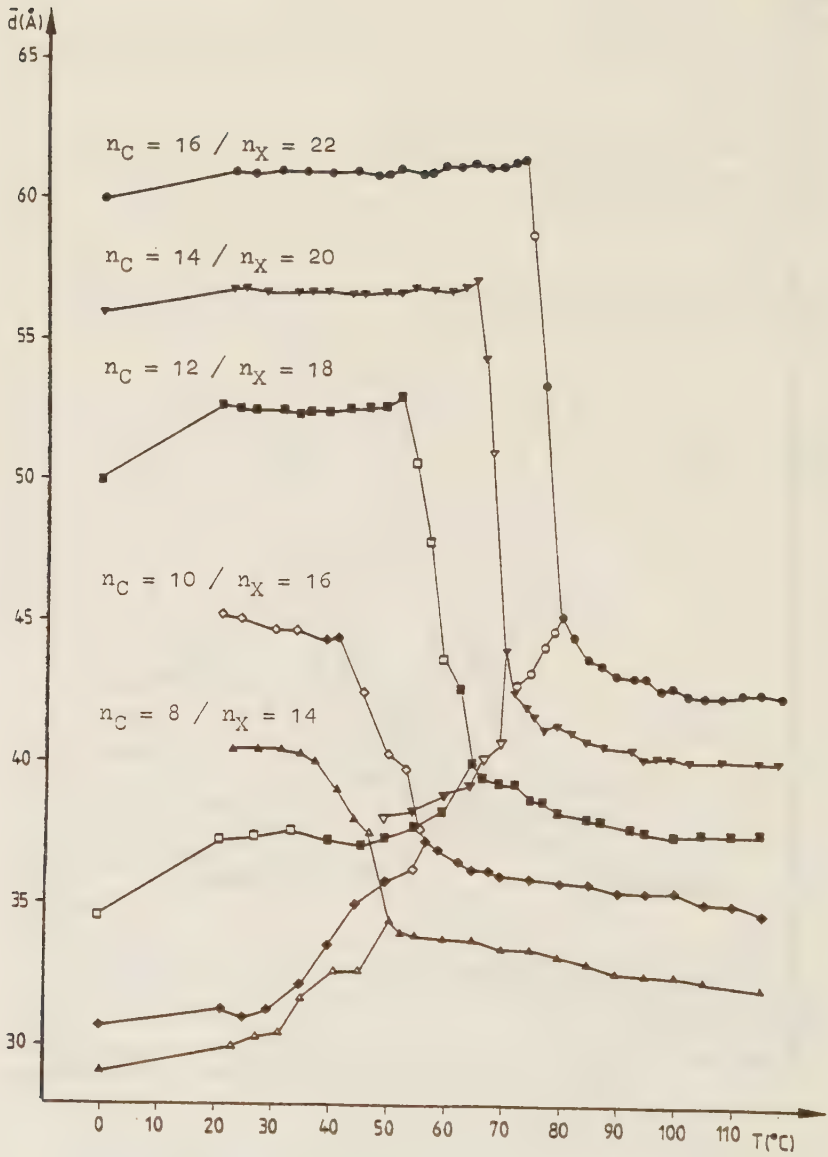


Abb. 16: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n -Alkylammonium-Beidellite aus der Gruppe $n_C - n_X = -6$

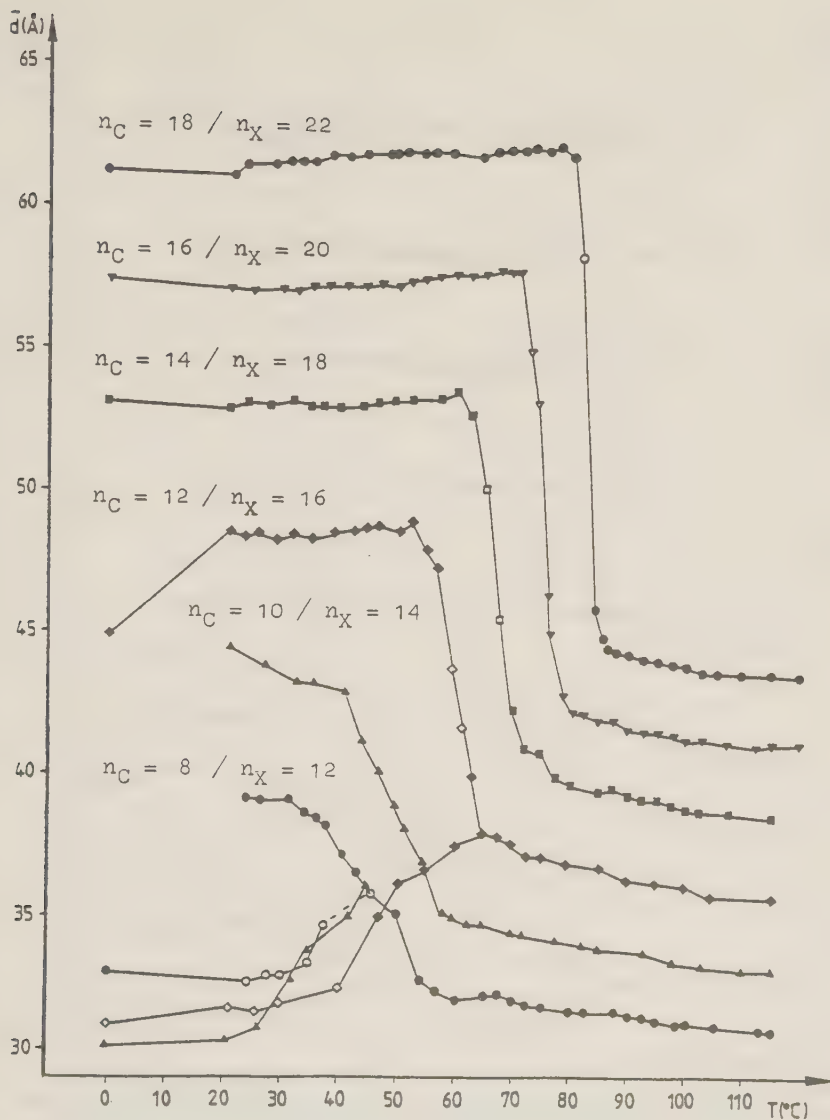


Abb. 17: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n-Alkylammonium-Beidellite aus der Gruppe $n_C - n_X = -4$

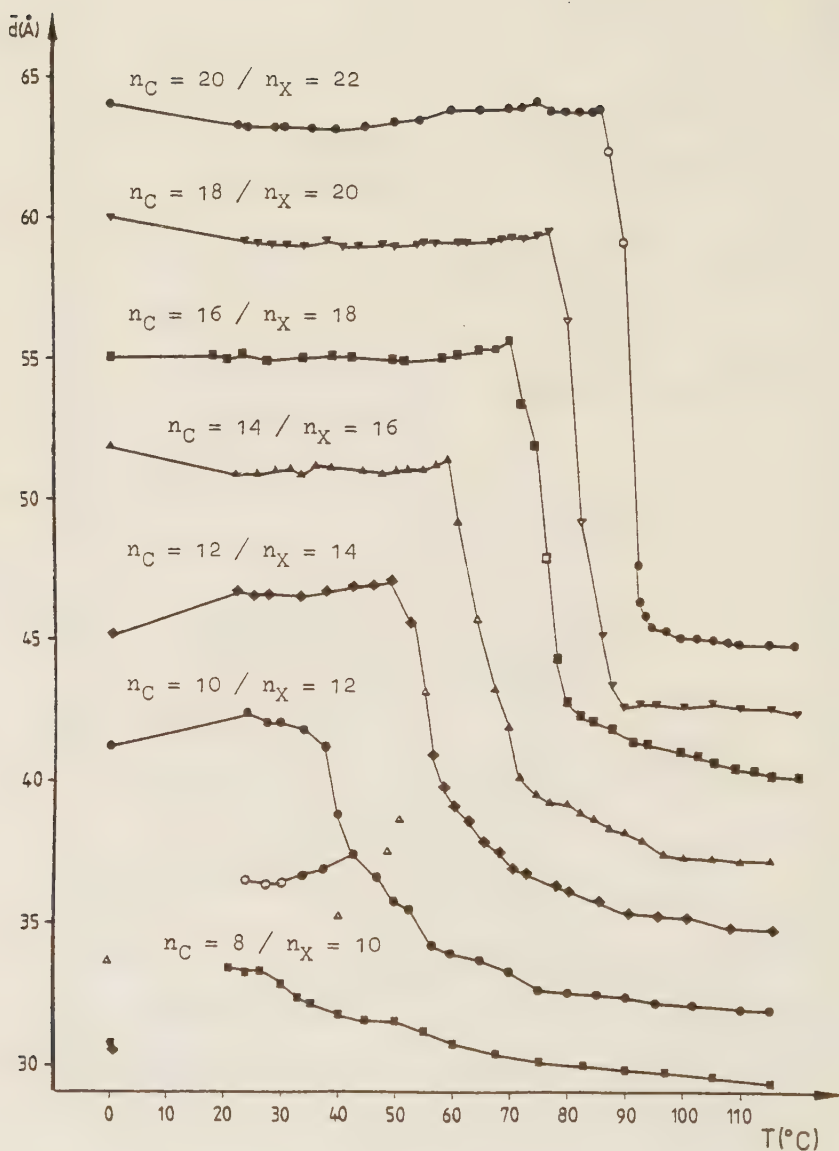


Abb. 18: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n -Alkylammonium-Beidellite aus der Gruppe $n_C - n_X = - 2$

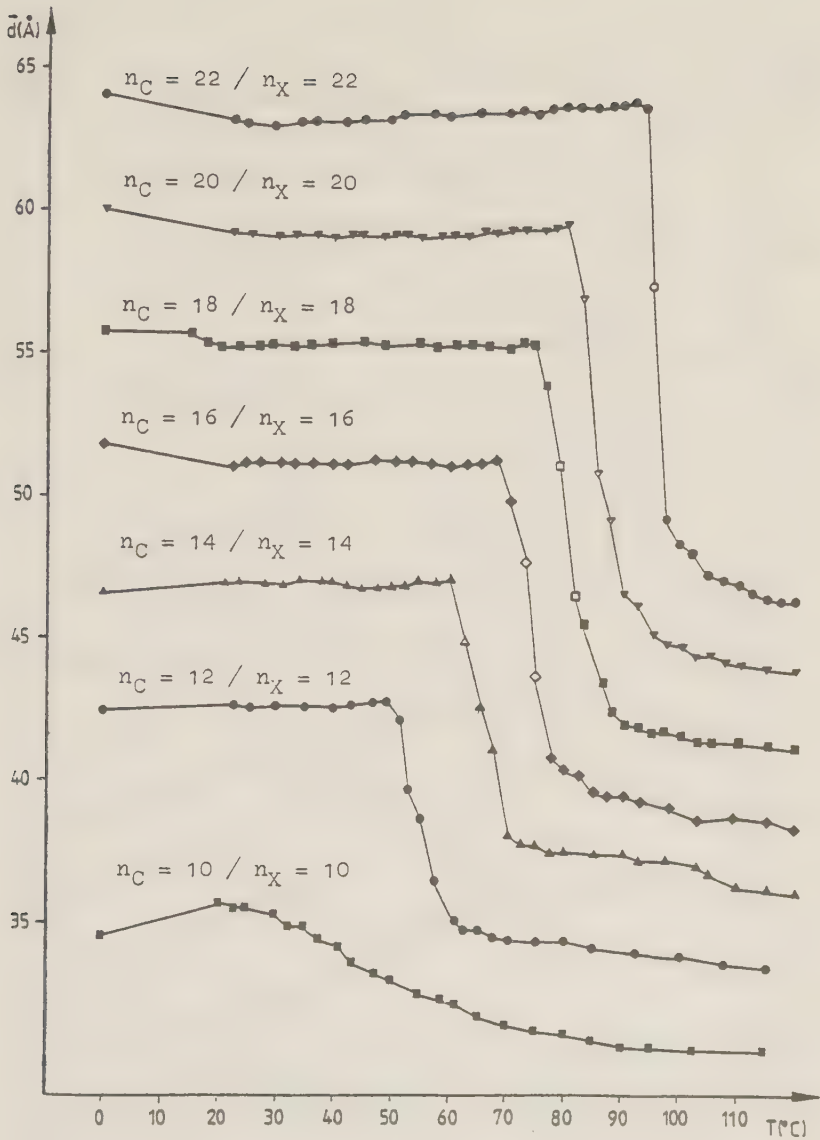


Abb. 19: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n-Alkylammonium-Beidellite aus der Gruppe $n_C = n_X$

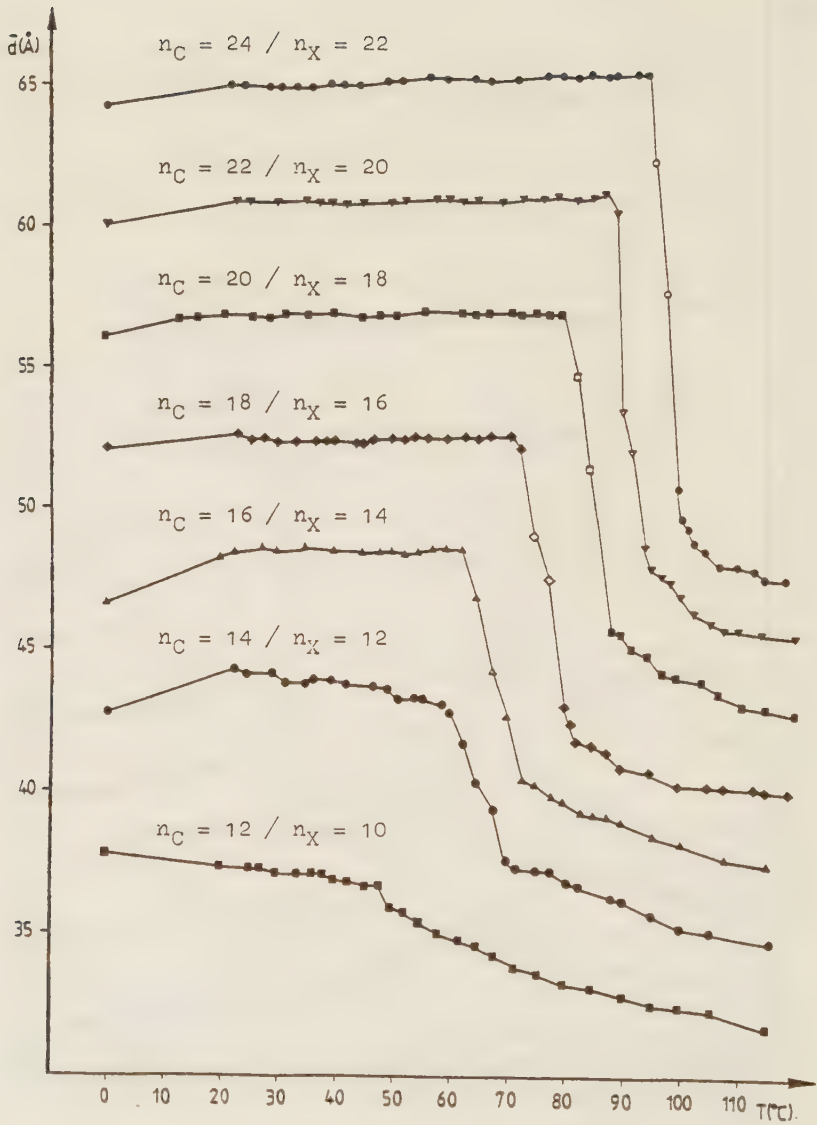


Abb. 20: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n-Alkylammonium-Beidellite aus der Gruppe $n_C - n_X = + 2$

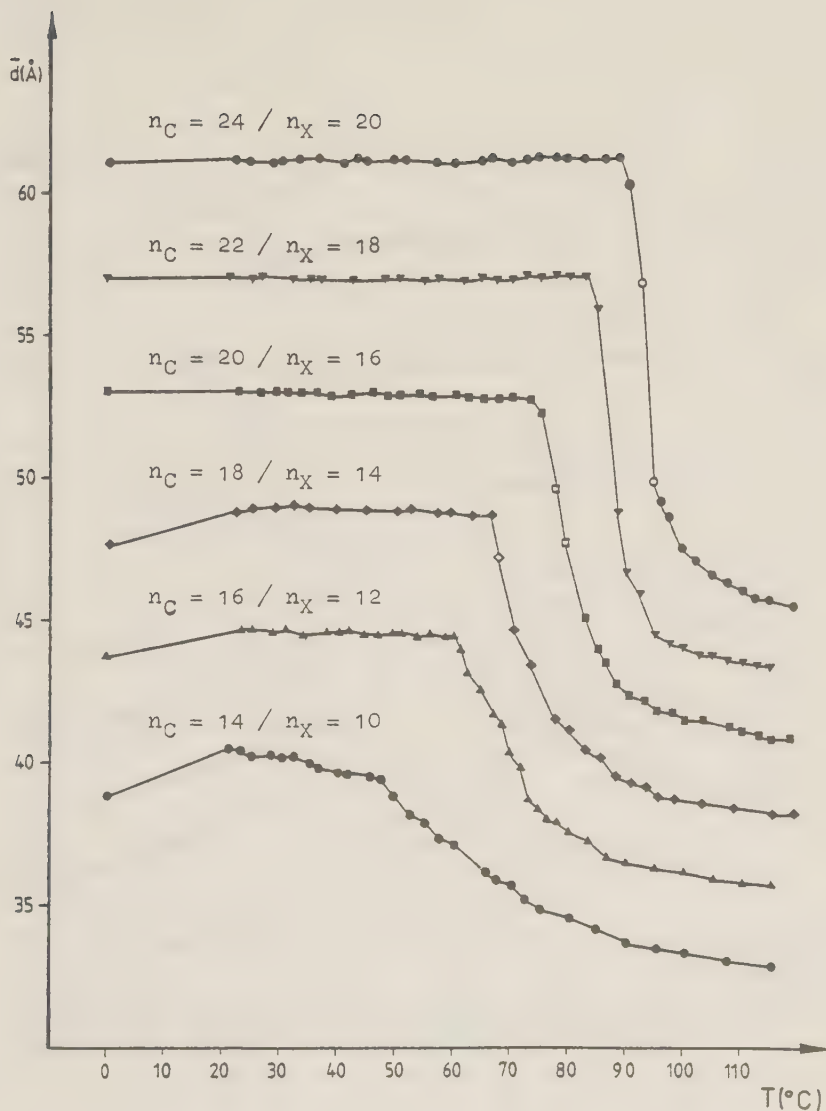


Abb. 21: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n -Alkylammonium-Beidellite aus der Gruppe $n_C - n_X = + 4$

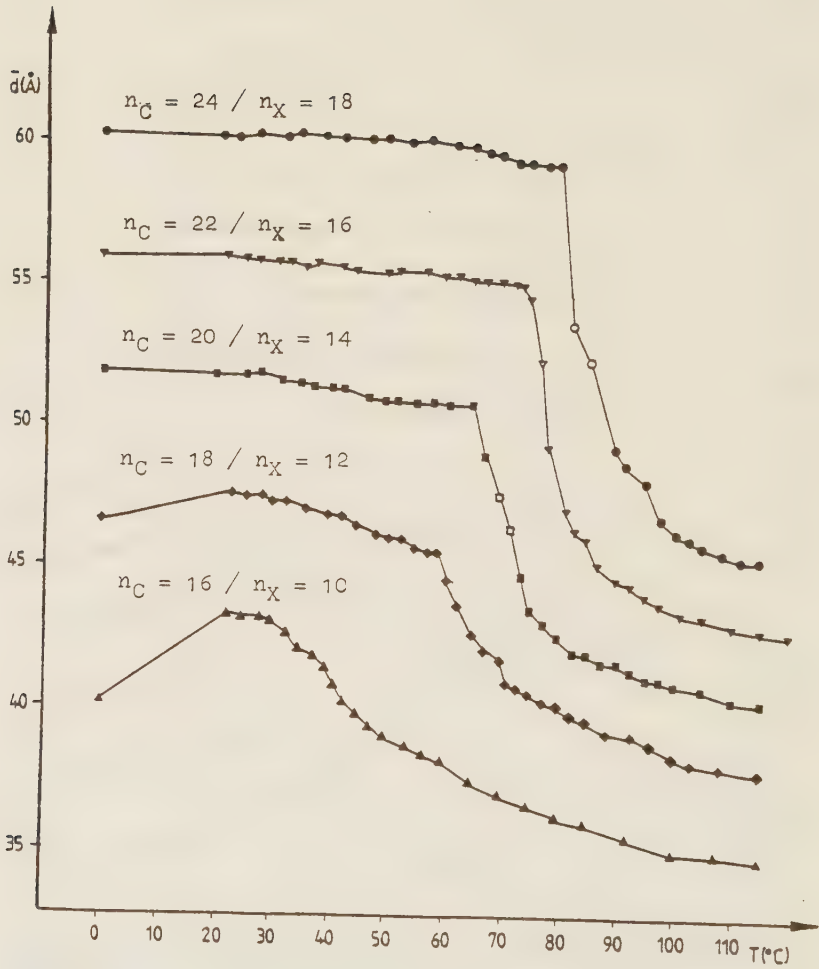


Abb. 22: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n-Alkylammonium-Beidellite aus der Gruppe $n_C - n_X = + 6$

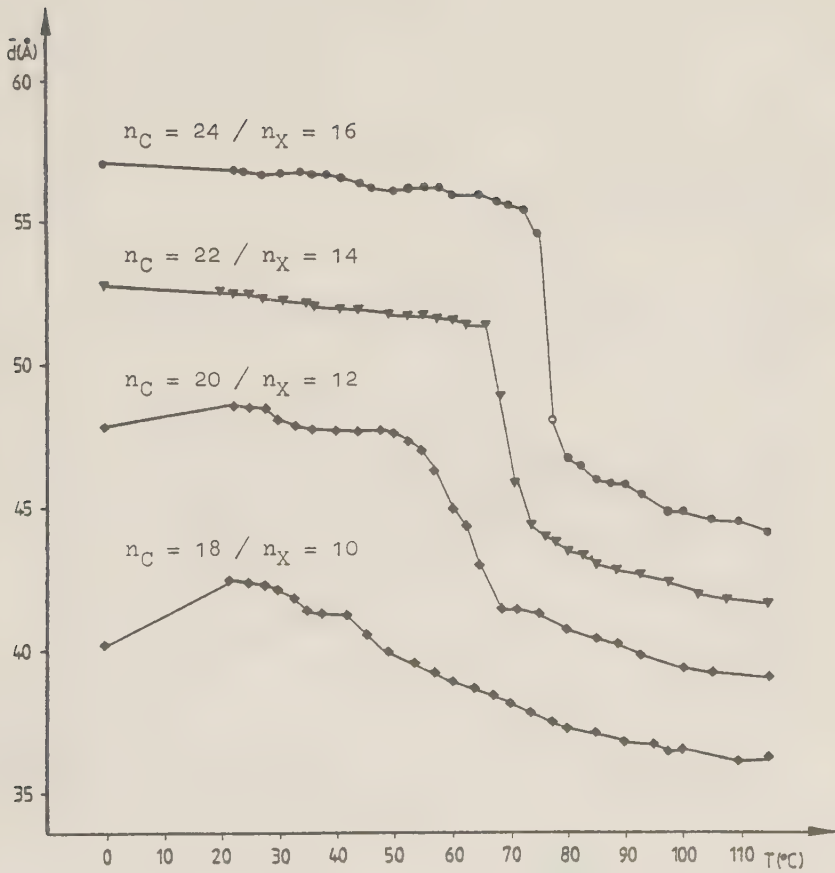


Abb. 23: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n-Alkylammonium-Beidellite aus der Gruppe $n_C - n_X = + 8$

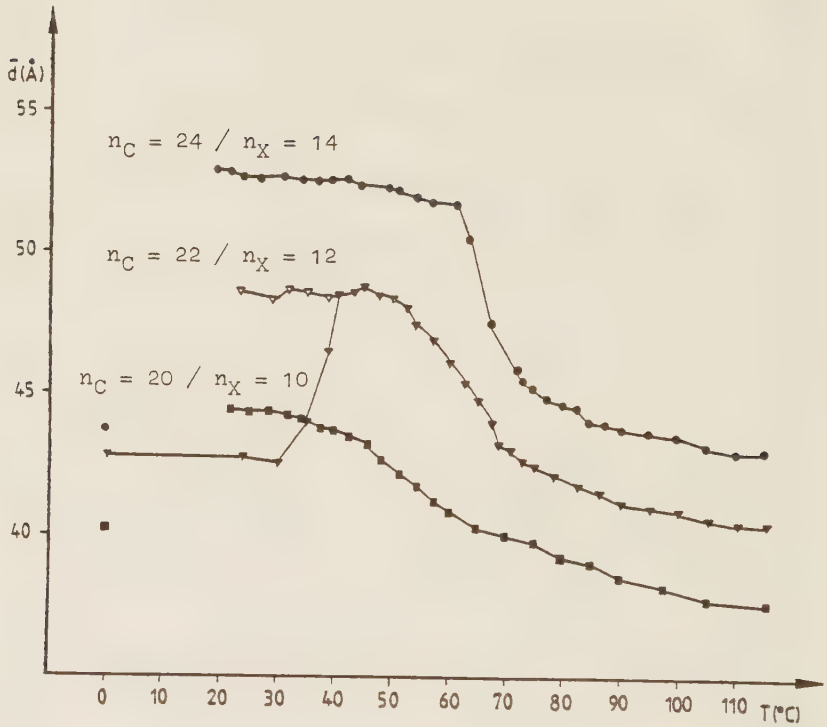


Abb. 24: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n -Alkylammonium-Beidellite aus der Gruppe $n_C - n_X = + 10$

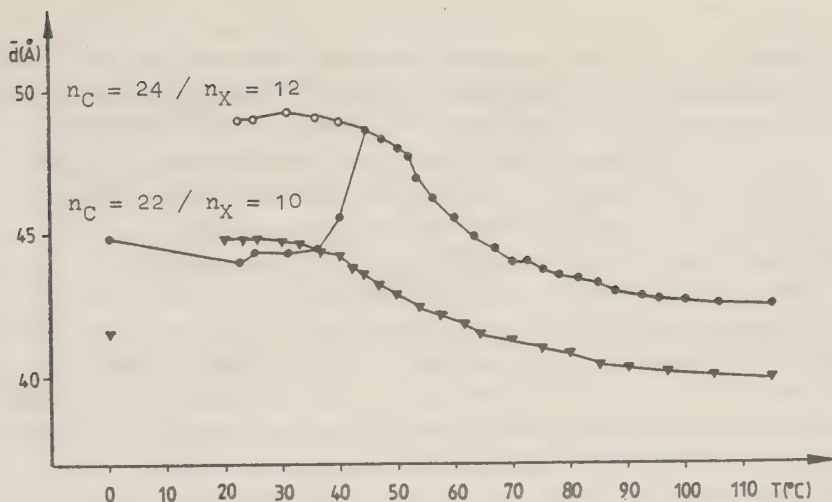


Abb. 25: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n -Alkylammonium-Beidellite aus der Gruppe $n_C - n_X = + 12$

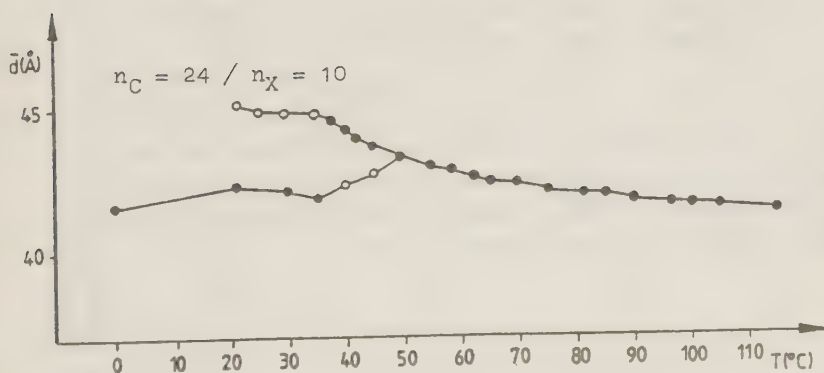


Abb. 26: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Tri-caprinkomplex von Tetracosylammonium-Beidellit. Gruppe: $n_C - n_X = + 14$

In Tabelle 7 sind die charakteristischen Meßdaten für die Schichtabstände in Abhängigkeit von der Temperatur übersichtlich dargestellt, und zwar wieder unterteilt in Gruppen von $n_C - n_X = \pm y$. Spalte 1 und 2 geben die Kettenlängendifferenz y und die C-Atomzahlen in den Alkylketten von Kation (n_C) und Triglycerid (n_X) an. Die Spalten 3-5 charakterisieren die Tieftemperaturphase bei 0°C ($d\beta_{00^\circ\text{C}}$), bei Raumtemperatur ($d\beta_\omega$) und unmittelbar vor der β/α -Umwandlung ($d\beta_\omega$) durch die jeweiligen Schichtabstände. Hier sind z.T. zwei Schichtabstände aufgeführt, die von zwei gleichzeitig auftretenden Tieftemperaturphasen herrühren. Die Phase, die in den Röntgendiagrammen schwächer zum Ausdruck kommt (häufig nur mit einer (001)-Interferenz vertreten) ist dabei in Klammern gesetzt.

Die Hochtemperaturphasen sind in den Spalten 6 und 7 durch die Schichtabstände unmittelbar nach der β/α -Umwandlung ($d\alpha_1$) und bei 120°C ($d\alpha_\omega$) beschrieben.

Die beiden nächsten Spalten charakterisieren die β/α -Umwandlung durch die mittlere Umwandlungstemperatur $T_{\beta/\alpha}$ (Spalte 8) und durch den Temperaturbereich, in dem die große Schichtabstandsänderung erfolgt $\Delta T_{\beta/\alpha}$ (Spalte 9).

Schließlich werden die Schichtabstandsänderungen in den drei wesentlichen Bereichen der Kurven dargestellt (Spalten 10-12):

- a) die Änderung in der β -Phase durch $d\beta_0 - d\beta_\omega$,
- b) die Änderung während der Phasenumwandlung durch $d\beta_\omega - d\alpha_1$,
- c) die Änderung in der α -Phase durch $d\alpha_1 - d\alpha_\omega$.

Diese Tabelle dient im folgenden als Grundlage für die Entwicklung eines Strukturmodells und der Diskussion der experimentellen Befunde. Dabei sollen die drei Bereiche der Kurven einzeln behandelt werden.

Tab. 7: Charakteristische Meßdaten für die Schichtabstände der Triglyceridkomplexe der n-Alkylammonium-Beidellite in Abhängigkeit von der Temperatur

System				d-Werte ($\text{\AA}$) in der β -Phase		d-Werte ($\text{\AA}$) in der α -Phase		Umwandlungstemperaturen ($^{\circ}\text{C}$)		Schichtabstandsänderungen ($\text{\AA}$)		
$n_C - n_X = \pm y$	n_C	n_X	d $^{\circ}\text{C}$	$d \beta_o$	$d \alpha_1$	$d \alpha_o$	$T\beta/\alpha$	$\Delta T\beta/\alpha$	$\Delta d^a)$	$\Delta d^b)$	$\Delta d^c)$	
$n_C - n_X = - 14$	8	22	(58.8) 45.4 (42.4-43.9)	56.0	42.0	38.8	60	57-64	2.8	14.0	3.2	
$n_C - n_X = - 12$	8	20	(55.2) 43.8 (37.0-39.8)	52.8	39.4	36.8	54	49-59	2.3	13.4	2.6	
	10	22	(59.4) (35.3)	57.0	42.1	39.4	62	59-65	2.2	14.9	2.7	
$n_C - n_X = - 10$	8	18	49.1* (34.5)	49.5	38.3	35.0	45	38-52	1.5	11.2	3.3	
	10	20	55.2 (35.3)	53.7	40.8	37.7	55	51-59	1.5	12.9	3.1	
	12	22	59.3 (39.9)(38.5-40.6)	57.9	43.7	40.2	63	61-66	1.5	14.2	3.5	
$n_C - n_X = - 8$	8	16	- 30.4 (43.9)* 29.0-32.1	44.3*	36.5	33.4	43	39-47	-	-	3.1	
	10	18	(49.6)* 34.5 34.5-34.8	51.6	39.3	36.2	52	47-57	-0.4	12.3	3.1	
	12	20	(55.3) 42.4 37.0	55.8	42.2	38.6	62	57-67	-0.4	13.6	3.6	
	14	22	59.6	60.0	44.4	41.2	72	69-74	-0.3	15.6	3.2	

System		d-Werte (λ) in der β -Phase				d-Werte (λ) in der α -Phase				Umwandlungs- temperaturen ($^{\circ}\text{C}$)		Schichtabstands- änderungen (λ)	
$n_C - n_X = \pm Y$	n_C	n_X	d $^{\circ}\text{C}$	d β_0	d β_W	d α_1	d α_W	T β/α	$\Delta T \beta/\alpha$	$\Delta d^a)$	$\Delta d^b)$	$\Delta d^c)$	
$n_C - n_X = - 6$	8	14	- 29.1	40.4* (30.0)	40.0*	34.4	32.1	44	38-50	-	-	2.3	
	10	16	- 30.8	(45.2)* 31.2	44.4*	37.2	34.8	51	45-56	-	-	2.4	
	12	18	49.9* (34.5)	52.6 (37.3)	52.9	40.0	37.6	60	56-65	-0.3	12.9	2.4	
	14	20	55.9	56.7	57.0	42.4	40.0	69	66-73	-0.3	14.6	2.4	
$n_C - n_X = - 4$	16	22	59.9	60.9	61.3	45.1	42.4	78	75-80	-0.4	16.2	2.4	
	8	12	- 32.7	38.8* (32.4)	37.9*	32.4	30.6	46	38-54	-	-	1.8	
	10	14	- 30.5	44.4 (30.7)	42.9*	35.1	33.2	50	43-57	-	-	1.9	
	12	16	45.0* (31.4)	48.6 (31.9)	49.0	38.0	35.9	58	52-64	-0.4	11.0	2.1	
$n_C - n_X = - 2$	14	18	53.0	52.8	53.3	40.8	38.4	67	62-71	-0.5	12.5	2.4	
	16	20	57.2	56.9	57.5	42.5	40.8	76	72-79	-0.6	15.0	1.7	
	18	22	61.2	61.0	61.6	45.7	43.4	83	81-85	-0.6	15.9	2.3	

System		d-Werte ($\text{\AA}$) in der β -Phase		d-Werte ($\text{\AA}$) in der α -Phase		Umwandlungstem- peraturen ($^{\circ}\text{C}$)		Schichtabstands- änderungen ($\text{\AA}$)	
$n_C - n_X = \pm y$	n_C	n_X	$d_{0^{\circ}\text{C}}$	$d\beta_0$	$d\alpha_1$	$d\alpha\omega$	$\tau\beta/\alpha$	$\Delta T/\alpha$	$\Delta d^a)$ $\Delta d^b)$ $\Delta d^c)$
$n_C - n_X = -2$	8	10	-	33.3*	31.5	29.3	40	30-50	-
			30.6						2.2
	10	12	41.2*	42.4 (36.5)	34.2	32.0	48	40-56	-
									2.2
	12	14	45.1*	46.6	37.2	34.7	57	50-63	-0.4
			30.5						9.8
	14	16	51.8	50.8	40.1	37.3	66	61-71	-0.5
			(35.6)						11.2
	16	18	55.8	55.0	42.7	40.1	75	71-79	-0.4
									12.7
$n_C - n_X = \pm 0$	10	12	60.0	59.1	45.1	42.5	82	78-86	-0.4
									14.4
	20	22	64.0	63.2	47.6	44.8	90	87-92	-0.5
									16.1
	10	12	34.6*	35.8*	32.4	30.7	50	42-58	-
									1.7
	12	14	42.5	42.7	35.1	33.5	55	50-60	-0.1
									7.7
	16	18	46.6	46.9	38.0	36.2	64	58-70	-0.1
									9.0
$n_C - n_X = \pm 0$	16	18	51.8	51.0	40.8	38.6	72	68-77	-0.2
									10.4
	20	22	55.8	55.2	43.5	41.3	78	74-83	-0.2
									11.9
	20	22	60.0	59.2	46.5	43.9	85	81-89	-0.3
									13.0
$n_C - n_X = \pm 0$	22	24	64.0	63.2	49.2	46.4	96	94-97	-0.5
									14.5

System		d-Werte (λ) in der β -Phase				d-Werte (λ) in der α -Phase				Umwandlungstem- peraturen ($^{\circ}\text{C}$)		Schichtabstands- änderungen (λ)	
$n_C - n_X = \pm Y$	n_X	n_C	n_X	$d \text{ } ^{\circ}\text{C}$	$d \beta_0$	$d \beta_{\omega}$	$d \alpha_1$	$d \alpha_{\omega}$	$T \beta/\alpha$	$\Delta T \beta/\alpha$	$\Delta d^a)$	$\Delta d^b)$	$\Delta d^c)$
$n_C - n_X = + 2$	12	10		37.8*	37.4*	36.7*	34.8	31.8	54	48-62	-	-	3.0
			14	42.7	44.2	42.7*	37.5	34.6	64	60-69	-	-	2.9
			16	46.6	48.4	48.4	40.3	37.3	68	63-72	0.0	8.1	3.0
			18	52.0	52.5	52.5	42.9	40.1	76	71-80	0.0	9.6	2.8
			20	56.0	56.7	56.7	45.6	42.8	84	81-88	0.0	11.1	2.8
			22	60.0	60.8	61.0	48.3	45.5	90	87-93	-0.2	12.7	2.8
			24	64.2	65.0	65.2	50.6	47.4	98	96-99	-0.2	14.6	3.2
$n_C - n_X = + 4$	14	10		38.8*	40.5	39.4*	36.1	32.9	57	49-65	-	-	3.2
			16	43.7*	44.7	44.5	38.7	35.7	67	62-72	0.2	5.8	3.0
			18	47.6*	48.8	48.7	41.5	38.2	72	68-77	0.1	7.2	3.3
			20	53.0	53.0	52.8	44.0	40.9	79	74-84	0.2	8.8	3.1
			22	57.0	57.1	57.1	46.8	43.5	86	83-89	0.0	10.3	3.3
			24	61.1	61.2	61.3	49.3	45.8	92	90-95	-0.1	12.0	3.5
			16	40.3*	43.2	40.8*	38.0	34.9	53	42-64	-	-	3.1
$n_C - n_X = + 6$			18	46.5*	47.5	45.6*	40.8	37.7	65	59-71	-	-	3.1
			20	51.8	51.7	50.6	43.4	40.2	71	66-75	1.1	7.9	3.2
			22	55.9	55.9	54.8	46.2	42.7	78	74-82	1.1	8.6	3.5
			24	60.2	60.1	59.0	49.1	45.2	85	81-89	1.1	9.9	3.9
			16	40.3*	43.2	40.8*	38.0	34.9	53	42-64	-	-	3.1
			18	46.5*	47.5	45.6*	40.8	37.7	65	59-71	-	-	3.1
			20	51.8	51.7	50.6	43.4	40.2	71	66-75	1.1	7.9	3.2
		22	55.9	55.9	54.8	46.2	42.7	78	74-82	1.1	8.6	3.5	
		24	60.2	60.1	59.0	49.1	45.2	85	81-89	1.1	9.9	3.9	

System	d-Werte (λ) in der β -Phase			d-Werte (λ) in der α -Phase			Umwandlungstemperaturen ($^{\circ}\text{C}$)		Schichtabstandsänderungen ($\text{\AA}$)			
$n_C - n_X = \pm y$	n_C	n_X	$d_{0^{\circ}\text{C}}$	$d\beta_0$	$d\alpha_1$	$d\beta_{\omega}$	$d\alpha_{\omega}$	$T\beta/\alpha$	$\Delta T\beta/\alpha$	$\Delta d^a)$	$\Delta d^b)$	$\Delta d^c)$
$n_C - n_X = + 8$	18	10	40.2*	42.5*	38.4	41.3*	36.4	55	42-67	-	-	2.0
	20	12	47.8*	48.5	41.4	47.0	39.0	61	55-68	1.5	5.6	2.4
	22	14	52.8	52.6	44.3	51.3	41.6	70	66-74	1.3	7.0	2.7
	24	16	57.0	56.8	46.8	55.4	44.1	77	73-81	1.4	8.6	2.7
$n_C - n_X = + 10$	20	10	40.2*	44.4	40.4	43.2	37.6	55	45-65	1.2	2.8	2.8
	22	12	42.7*	(48.6) 42.6-43.9	43.2	47.4	40.4	61	54-68	1.2	4.2	2.8
	24	14	43.7*	52.8	45.7	51.5	42.8	67	62-72	1.2	5.8	2.9
	26	16	48.7*	58.8	49.7	57.5	46.8	73	70-78	1.2	6.8	2.9
$n_C - n_X = + 12$	22	10	41.5*	44.9	41.5	43.6	40.0	54	44-64	1.3	2.1	1.5
	24	12	44.8*	(49.0) 44.1-45.6	44.5	47.8	42.6	59	52-67	1.2	3.5	1.7
	26	14	48.8*	54.8	47.5	53.5	44.6	64	60-70	1.2	4.6	1.7
	28	16	52.8*	56.8	49.8	55.5	46.8	70	68-78	1.2	5.6	1.7
$n_C - n_X = + 14$	24	10	41.6*	(45.2) 42.3	42.6	43.9	41.4	52	42-62	1.3	1.3	1.2
	26	12	45.6*	50.6	46.6	49.3	43.6	58	54-64	1.3	2.3	1.2

* Diese Schichtabstände gehören wahrscheinlich zu den β -Phasen, sind aber zu niedrig im Vergleich zu den längerkeittigen Homologen. Sie werden daher gesondert diskutiert.

Wenn zwei Tieftemperatur-Schichtabstände auftreten, werden sie in der Tabelle untereinander aufgeführt. Die oberen d-Werte stellen die β -Phasenabstände dar; darunter sind die niedrigeren d-Werte der zweiten Tieftemperaturphase aufgeführt. Schichtabstände, die nur durch eine einzige (001)-Interferenz gekennzeichnet sind, sind in Klammern gesetzt.

1.3.1. Schichtabstände bei Raumtemperatur

Die ermittelten Schichtabstände lassen sich unter verschiedenen Gesichtspunkten betrachten:

- Einfluß der Alkylkettenlänge auf den Schichtabstand bei konstanter Differenz $n_C - n_X$.
- Einfluß der Alkylkettenlänge der Triglyceride auf den Schichtabstand bei konstantem n_C .
- Einfluß der Alkylkettenlänge der Kationen auf den Schichtabstand bei konstantem n_X .

Die Abhängigkeit der d-Werte von der Kettenlänge zeigt in allen Fällen einen mehr oder weniger geradlinigen Verlauf. Die Güte der Linearität unter den verschiedenen Gesichtspunkten wurde durch den Korrelationskoeffizienten (r^2 -Wert) der entsprechenden Geradengleichung

$$d = a \cdot n + b$$

ausgedrückt, mit

$$r^2 = (a\sigma_x/\sigma_y)^2.$$

Dabei sind σ_x^2 und σ_y^2 die entsprechenden Varianzen der x- bzw. y-Werte (hier: x = C-Atomzahl n, y = Schichtabstände). Die Steigung a der Geraden repräsentiert die Schichtabstandszunahme bei Kettenverlängerung um ein C-Atom. Der Achsenabschnitt b gibt den Rest wieder, der nach Extrapolation auf n = 0 übrigbleibt, d.h. b stellt den Anteil der Schicht dar, der nicht vom Alkylkettenteil herrührt.

Die einzelnen Geradengleichungen sind im Anhang zusammengestellt.

Zusammengefaßt lassen sich die Geradengleichungen der drei verschiedenen Möglichkeiten folgendermaßen charakterisieren:

a) für $d\beta_0 = a \cdot n_X + b$

bei $n_C - n_X = \text{const} = 0, \pm 2, \pm 4, \pm 6, \pm 8, \pm 10, \pm 12$:

$$\bar{a} = 2.0815 \pm 0.0240 \text{ \AA}$$

$$\bar{r}^2 = 1.0000 \pm 0.0000$$

b steigt mit zunehmendem n_X von 13.5 auf 24.1 \AA;

b) für $d\beta_o = \bar{a} \cdot n_X + b$

bei $n_C = \text{const} = 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24$:

$$\bar{a} = 1.5980 \pm 0.1566 (\text{\AA})$$

$$\bar{r}^2 = 0.9910 \pm 0.0047$$

b steigt mit zunehmendem n_C von 16.0 auf 29.7 $\text{\AA}$;

c) für $d\beta_o = a \cdot n_C + b$

bei $n_X = \text{const} = 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22$:

$$\bar{a} = 0.5105 \pm 0.1070 (\text{\AA})$$

$$\bar{r}^2 = 0.9468 \pm 0.0152$$

b. steigt mit zunehmendem n_X von 36.0 auf 55.1 $\text{\AA}$.

Daraus geht klar hervor, daß für die Geraden aus Systemen mit gleicher Kettenlängendifferenz $n_C - n_X = y$ mit einem r^2 -Wert von 1.0000 mit Abstand die beste Linearität besteht und damit eine besonders einheitliche Darstellung möglich ist. Es bietet sich also an, die Ergebnisse von diesem Gesichtspunkt aus zu diskutieren. Am einfachsten erscheint zunächst die Diskussion des Systems $n_C = n_X$, also der Gruppe von Komplexen, bei der Kation und Fettsäurerest der Triglyceridmoleküle gleiche C-Atomzahl haben.

1.3.1.1. Triglyceridkomplexe mit gleicher Kettenlänge in Kation und Fettsäurerest ($n_C = n_X$)

Die Schichtabstände steigen linear mit zunehmender Kettenlänge an; entsprechend der Gleichung

$$d\beta_o = 2.0815 n_X + 17.55 (\text{\AA}), \text{ mit } r^2 = 1.0000$$

erhöht sich der Abstand bei Kettenverlängerung um eine CH_2 -Gruppe um 2.08 $\text{\AA}$.

Die Projektion einer C-C -Bindungslänge (1.54 $\text{\AA}$) einer Alkylkette in all-anti-Konformation auf die Kettenachse beträgt 1.265 $\text{\AA}$. Dies entspricht dem Maximalwert, um den sich der Schichtabstand beim Vorliegen von Monoschichten pro CH_2 -Gruppe erhöhen kann.

Es handelt sich also um eine bimolekulare Anordnung der Alkylketten im Schichtzwischenraum, wobei allerdings das Inkrement von 2.08 Å für den Idealfall von senkrecht stehenden Ketten zu klein ist.

Der gute r^2 -Wert von 1.0000 bei immerhin sechs Geradenpunkten läßt darauf schließen, daß unabhängig von der Kettenlänge die Alkylketten immer in der gleichen Konformation vorliegen. Wenn die hinsichtlich der Konformationsenergie günstigste all-anti-Form vorliegt, müssen die Ketten zur Silicatschicht geneigt sein. Mit der einfachen Beziehung

$$\sin \alpha = \frac{\text{Realinkrement } /-\text{CH}_2-}{\text{Idealinkrement } /-\text{CH}_2-} = \frac{1.04075}{1.265}$$

ergibt sich ein Neigungswinkel α von 55.36°.

Dieser Winkel bzw. die mittlere Steigung wäre aber auch mit dem Wert für eine 6_1 -Helix (regelmäßige ...ga $\bar{g}$ ag...-Konformation) vereinbar. In diesem Fall müßte der Schichtabstand bei Verlängerung um zwei Methylengruppen pro Kette um $2 \times 1.54 + 2 \times 1.54 \sin 20^\circ = 4.13$ Å steigen. Die experimentell festgestellte Schichtabstandserhöhung bei Kettenverlängerung um zwei CH₂-Gruppen beträgt $2 \times 2.0815 = 4.1630$ Å. Eine Unterscheidung zwischen geneigten all-anti-Ketten und senkrecht stehenden anti-gauche-Helices ist aufgrund der Schichtabstände allein nicht möglich. Die anti-gauche-Konformation hätte allerdings eine um etwa 2.51×10^3 J/mol gauche-Bindungen höhere Konformationsenergie.

Die Geradengleichung liefert einen Rest $b = 17.55$ Å.

Bei linearer Kettenanordnung muß dieser Wert die Höhe der Silicatschicht mit den Glycerolresten und Ammoniumionen in bimolekularer Schicht darstellen. Die Van der Waals-Dicke einer Silicatschicht beträgt ca. 9.3 Å (= 0.5 $\times$ c_0 von Pyrophyllit = 9.29₅ Å)(75). Für den Schichtzwischenraum bleiben dann noch $17.55 - 9.30 = 8.25$ Å übrig. Für ein einfaches Ammonium-Schichtsilicat werden Schichtabstände von 9.8-10.1 Å angegeben (49, 160, 181). Der Restbetrag von 8.25 Å dürfte daher von den Glycerolresten herrühren. Eine Monolayer solcher Glyceridreste wäre dann 4.13 Å hoch.

Die Glycerinkomplexe von Na- und Ca-Beidellit weisen Schichtabstände von 17.7-18.1 Å auf (50, 75, 174, 182), und zwar unabhängig vom Hydratzustand des Silicats. Nach Abzug der Silicatschichtdicke von 9.3 Å bleiben noch 8.4 bis 8.8 Å. Es muß sich hierbei um eine Glycerin-Doppelschicht handeln. Pro Glycerinschicht erhält man also eine Höhe von 4.2-4.4 Å.

Aus dem Schichtabstand von Glycerin-Halloysit ($d = 11.1$ Å) mit flachliegender Glycerin-Monoschicht erhält man nach Abzug der Schichtdicke des Kaolingerüsts (7.2 Å) eine Höhe von 3.9 Å für die Glycerinschicht. Obwohl in diesem Fall das Glycerin auf der einen Seite an eine OH-Schicht, auf der anderen Seite auf eine Siloxansauerstoff-Schicht angrenzt, unterscheidet sich der Absolutwert nur geringfügig von den Werten der Beidellitkomplexe. Der kleine Unterschied könnte mit der Packung der beiden Glycerinschichten gegeneinander bedingt sein.

Der oben extrapolierte Wert von 4.13 Å für die Triglyceridkomplexe wird durch diese beiden Werte eingeschlossen. Damit stützt diese Dimensionsbetrachtung die Annahme, daß die eingelagerten Lipidbilayer aus jeweils zwei Schichten von Triglyceridmolekülen bestehen.

Die Triglyceridkomplexe zeigen eine deutliche Differenz zu den reinen Triglyceriden. Deren "long spacings" lassen sich einschließlich des d -Wertes für freies Tricaprin von 26.75 Å (vgl. Tab. 8) durch die Geradengleichung

$$d_{TG} = 2.2509 n_X + 4.24 \text{ Å, mit } r^2 = 0.9999$$

darstellen. Das Inkrement von 2.25 Å pro Kettenverlängerung um ein C-Atom läßt auch hier nur die Möglichkeit einer Bilayerstruktur für die Alkylketten zu, allerdings mit weniger stark geneigten Ketten (Neigungswinkel $\alpha = 62.83^\circ$). Der Achsenabschnitt b von nur 4.24 Å weist allerdings darauf hin, daß hier pro Alkylkettenbilayer nur ein Glycerinmolekül enthalten ist. Hier muß also ein unterschiedliches Strukturprinzip vorliegen.

Es erscheint daher sinnvoll, sich an dieser Stelle einen Einblick in die Strukturchemie der Glyceride zu verschaffen. Ein kurzes Kapitel soll die bisherigen Erkenntnisse aus der Literatur über strukturelle Zusammenhänge bei Glyceriden aufzeigen.

Literaturübersicht:

Strukturprinzipien bei Glyceriden und Glyceridfilmen

Schon seit über 100 Jahren beschäftigt sich die Chemie eingehend mit Glyceriden. Bereits 1849 stellte HEINTZ (183) eindeutig zwei definierte Schmelzpunkte bei Tristearin fest. 1853 wurden von DUFFY drei Schmelzpunkte unterschieden (184) und mit der 1821 von MITSCHERLICH erkannten Erscheinung des Polymorphismus in Zusammenhang gebracht (185). Der rechte Anstoß zur Untersuchung von Glyceriden erfolgte aber erst durch CLARKSON und MALKIN 1934; man konzentrierte sich dabei vorwiegend auf die Strukturen der Triglyceride (186). CLARKSON und MALKIN lieferten die ersten röntgenographischen Untersuchungen an einer homologen Serie von Triglyceriden (Tricaprin bis Tristearin). Auch sie stellten jeweils drei verschiedene Schmelzpunkte fest, aber nur zwei verschiedene "long spacings". Im "short spacing"-Bereich, der die seitliche Kettenanordnung repräsentiert, unterscheiden sie dagegen wieder drei charakteristische Beugungsmuster. Sie versuchten, Schmelzpunkte und Beugungsmuster zu kombinieren und postulierten eine β -Form (höchster Schmelzpunkt), eine α -Form und eine glasige Form (niedrigster Schmelzpunkt, ohne "long spacings").

Auch FERGUSSON und LUTTON (1941) benutzten zunächst die gleiche Klassifizierung (γ = glasig, β und α); sie schreiben der α -Form senkrecht stehende Alkylketten zu, der β -Form geneigte (187). Aus den spezifischen Volumina von Tristearin schlossen sie auf einen Flächenbedarf von ca. $63 \text{ \AA}^2$ bei der β -Form, ca. $55 \text{ \AA}^2$ bei α und etwa $71 \text{ \AA}^2$ bei γ (d.h. stärker geneigte Ketten in der γ -Form als in der β -Form).

1945 führte LUTTON jedoch eine neue Zuordnung der Schmelzpunkte und "short spacings" ein (188); der monotrope Trimorphismus wurde zwar an Trilaurin bis Tristearin erneut bestätigt, die Phasen wurden jetzt aber anders benannt: α , β' und β (entsprechend der Zunahme der Schmelzpunkte). Eine glasige Form existiert demnach nicht. Es wurden jetzt auch drei verschiedene "long spacings" gefunden.

Die Kontroverse zwischen MALKIN und LUTTON wurde erst 1962 von CHAPMAN (180) beendet: er fand die Möglichkeit der IR-spektroskopischen Unterscheidung im Bereich von ca. 720 cm^{-1} . Verschiedene Bandenlagen charakterisieren die verschiedenen Subzellenpackungen der Polymorphen. Er fand, wie bereits MALKIN, einen linearen Zusammenhang zwischen "long spacings" und Kettenlänge bei den einzelnen homologen Serien der Polymorphen.

Die Identifizierung der drei Polymorphen durch Röntgen-short-spacings, Schmelzpunkte und IR-Spektren läßt sich anhand folgender Punkte durchführen (180, 188-192):

α -Form: eine starke Röntgeninterferenz bei ca. $4.1\text{ \AA}$, tiefster Schmelzpunkt, eine starke IR-Absorptionsbande bei 720 cm^{-1} (hexagonale Kettenpackung).

β' -Form: zwei starke Röntgeninterferenzen bei ca. $4.2\text{ \AA}$ (etwas diffus) und $3.8\text{ \AA}$, mittlerer Schmelzpunkt, die "long spacings" sind etwas kürzer als in der α -Form (geneigte Ketten), Dublett im IR-Spektrum bei ca. 719 und 721 cm^{-1} (orthorhombische Kettenpackung).

β -Form: drei starke Röntgeninterferenzen bei 4.6 , 3.85 und $3.65\text{ \AA}$, höchster Schmelzpunkt, kürzeste "long spacings", eine IR-Bande bei 717 cm^{-1} (trikline Kettenpackung).

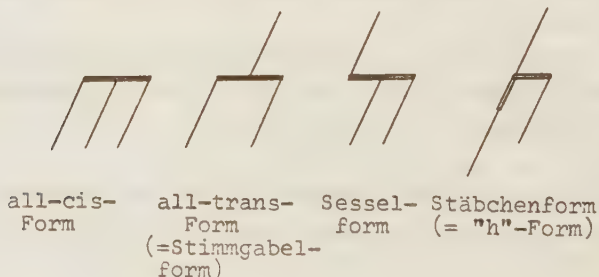
Die exakten Werte für die Röntgen-short-spacings und IR-Bandenlagen variieren dabei kontinuierlich in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Fettsäurereste.

Neben diesen drei Hauptformen gibt es in der Literatur häufig Hinweise auf Sub- und Zwischenformen: JACKSON und LUTTON (193)

weisen auf eine bei tiefen Temperaturen beständige sub α -Form hin, deren "long spacings" um 1-2 Å höher sind als die der α -Form. In sub α sollte die Packung daher dichter und geordneter sein.

Monoglyceride sollen sogar zwei sub α -Formen bilden (194-196). Ausserdem werden mindestens zwei β' -Formen der Glyceride postuliert (197, 198), von denen eine Form senkrechte Kettenorientierung haben soll (199). Von β -Polymorphen soll es sogar bis zu 5 Untermodifikationen ($\beta_I - \beta_V$) geben (180, 191, 200, 201), die sich vor allem durch unterschiedliche Neigungswinkel unterscheiden, z.T. erhebliche Packungsfehler aufweisen oder bei Glyceridmischungen bzw. mehrsäurigen Glyceriden auftreten. Bei einsäurigen Triglyceriden ist die β -Form die einzig stabile Form, bei mehrsäurigen Triglyceriden und bei Mischungen kann die Stabilität von α -, β' - und β -Polymorphen erheblich verschoben sein (187, 202).

Alle diese, vorwiegend auf Röntgen-Pulvermethoden basierenden Erkenntnisse geben allerdings nur Aufschluß über die Subzellenpackung und über Identitätsperioden der einzelnen Schichten im Glyceridkristall. Detaillierte Information über die Kettenkonformation kann aber nur durch Röntgen-Einkristall-Studien gewonnen werden. Wie MALKIN bereits erkannte, sind mehrere Konformationen denkbar. Neben der in kristallinen Triglyceriden aus sterischen Gründen unwahrscheinlichen all-cis-Konformation werden dabei vor allem die all-trans- oder "Stimmgabel"-Form genannt (186), sowie deren unsymmetrische Varianten, die Sesselform (196, 201) und die Stäbchen- oder "h"-Form (204):



Da Einkristalle genügender Größe bei Glyceriden nur schwer zugänglich sind, sind bis heute nur die Strukturen von β -Tricaprin und β -Trilaurin vollständig geklärt (203, 205-207). In diesen beiden Fällen und wahrscheinlich allgemein bei β -Triglyceriden ist die Konformation in der Stimmgabel- oder besser "h"-Form festgelegt.

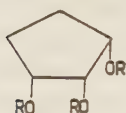
Aussagen über die Konformation aller anderen Modifikationen können bisher nur aus Subzellendaten und rein theoretischen Überlegungen gewonnen werden. Zwar leitet FRINGELI (128) aus IR-Untersuchungen von Tripalmitin-Mikrokristallen eine all-cis-Form für den festen Zustand der Triglyceride ab; seine Begründungen reichen aber nicht aus, um diesen Standpunkt zu festigen. Aus sterischen Gründen und wegen der Phasenumwandlungen flüssig $\rightarrow \alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ ist man allgemein der Ansicht, daß die Stimmgabelform die stabile Form ist und auch in der β' - und α -Form, ja sogar in der Schmelze erhalten bleibt (190, 203, 208, 209); die polymorphen Umwandlungen werden lediglich als unterschiedliche laterale Anordnung angesehen.

Die instabile α -Phase wird als stark gestört betrachtet; insbesondere in der Nähe der Methylen-Gruppen sollen die Ketten sehr ungeordnet und einem flüssig-kristallinen Zustand ähnlich sein (208). Die Unordnung in α wird mit Kettenrotation bzw. -oszillation in der Nähe der Glycerolgruppe diskutiert, was aber nicht so ohne weiteres vereinbar ist mit der relativen Stabilität der α -Kristalle (210). Die Unordnung in den α -Phasen könnte aber auch wie bei den α -Hochtemperaturformen von Paraffinen auf die Bildung von Konformationsfehlern zurückzuführen sein. Allerdings kann die α -Tiefemperaturform der Triglyceride auch nicht unbedingt mit einer α -Hochtemperaturform von Paraffinen verglichen werden.[§]

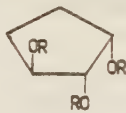
§ Die Nomenklatur mit α - und β -Phasen ist in diesem Punkt verwirrend. In der Kristallchemie werden allgemein die Hochtemperaturformen als α -Phasen bezeichnet. Diese Regelung wird auch für Paraffine und kristalline Polymere verwendet. Die Nomenklatur bei den Triglyceriden folgt nicht dieser Regel. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Intercalationskomplexe wird die allgemein übliche Nomenklatur verwendet, also die Hochtemperaturform als α -Form bezeichnet.

Erhebliche Störungen in der Struktur werden auch diskutiert bei gemischt-kettigen Triglyceriden und bei Triglyceridmischungen (211, 212). Je nach Kettenlängenverhältnissen muß sich in diesen Fällen die Kettenpackung ändern (Terrassenstruktur) oder Konformationsfehler bzw. Löcher entstehen.

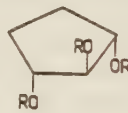
Zur Aufklärung der Kettenkonformation in den Triglycerid-Polymorphen wurden auch Triglycerid-Analoga von Cyclopentan-1.2.3-triolen zum Vergleich herangezogen (213-215). Durch den starren Cyclopentanring lassen sich drei Isomere herstellen:



all-cis
= 1.2.3/0



cis-trans
= 1.2/3



all-trans
= 1.3/2

Dabei entspricht das 1.2.3/0-Isomere der all-cis-Form der Triglyceride, 1.2/3 der Sesselform und 1.3/2 der symmetrischen Stimmgabelform (all-trans). Die "short spacings" der Pulverdiagramme und die IR-Spektren zeigen z.T. gute Übereinstimmung mit den freien Triglyceriden. Die 1.3/2-Isomeren sind dabei in ihrem polymorphen Verhalten den natürlichen Triglyceriden am ähnlichsten. Die 1.2.3/0-Isomeren weisen teilweise Ähnlichkeiten auf mit den β' - als auch mit den α -Formen der Triglyceride. Der starre Ring dieser Modelle bewirkt allerdings Störungen, die mit zunehmender Länge der Ketten mehr und mehr überspielt werden: die 1.3/2-Analoga von Tristearin und Triarachidin haben bereits ähnliche "long spacings" wie freies Tristearin und Triarachidin.

Der Polymorphismus von Lipiden resultiert im allgemeinen nur aus der Möglichkeit der Ketten, alternative Packungen einnehmen zu können, die energetisch fast gleich sind. Sie unterscheiden sich hauptsächlich im Neigungswinkel und in der Anordnung der polaren Gruppen. Der Übergang von α über die instabile β' -Form in β ist dabei irreversibel (203, 208). Diese Umwandlungen können durch Verunreinigungen bzw. in Gemischen verzögert sein, weil innerkristalline Energiebarrieren verstärkt sind (187, 216, 217), z.B. durch optimale Verzahnung der Methylenendgruppen.

Einen besseren Bezug zu biologischen Membranen und zu den hier vorliegenden Systemen findet man bei Glyceridfilmen auf Oberflächen. Die Literatur bietet hierzu Untersuchungen auf wässrigen Oberflächen. Nach LARSSON (218) scheinen identische Strukturen bei Oberflächenfilmen und Kristallen vorzuliegen. Das ist nicht allzu verwunderlich, denn ein Lipidkristall kann auch als Multilayerstruktur beschrieben werden. Monolayerstudien auf Wasser zeigen, daß vier verschiedene Formen existent sind, drei feste und eine flüssige Form (219). Der Flächenbedarf der Moleküle und die Umwandlungstemperaturen sind ähnlich wie in den polymorphen Formen der dreidimensionalen Kristalle (219, 220), aber die molekulare Konformation ist anders. Für den Flächenbedarf kristalliner Lipide gibt LARSSON bei dichter Kettenpackung $18.2 \text{ \AA}^2$ pro Kette an, bei hexagonaler Packung $19.5 \text{ \AA}^2$ und im flüssig-kristallinen Zustand $28 \text{ \AA}^2$. Wegen der sterischen Hinderung liegen die Triglyceride in Multilayerfilmen und in Kristallen in Stimmgabelform vor. Auf der Wasseroberfläche ist dagegen die all-cis-Konformation stabilisiert durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen und den Carboxylsauerstoffatomen. Dies gilt allerdings nur für Monolayerfilme und bei Multilayer-Anordnungen für die erste, direkt auf der Wasseroberfläche liegenden Schicht. Die darüberliegenden Schichten der Multilayer bilden wieder Stimmgabelbilayer (196, 218). Nach MERKER und DAUBERT (220) soll es nur eine stabile Form von monomolekularen Triglyceridfilmen geben, die strukturell mit der kristallinen α -Form vergleichbar ist.

Wie aus der Literatur, insbesondere durch die Kristallstrukturen von β -Tricaprin und β -Trilaurin hervorgeht, wird bei den freien kristallinen β -Triglyceriden die "h"-Form bevorzugt. Diese unsymmetrische Variante der Stimmgabelform bietet gute Möglichkeiten für Verzahnung der Methylengruppen der verschiedenen Schichten (196, 200, 210, 215, 221).

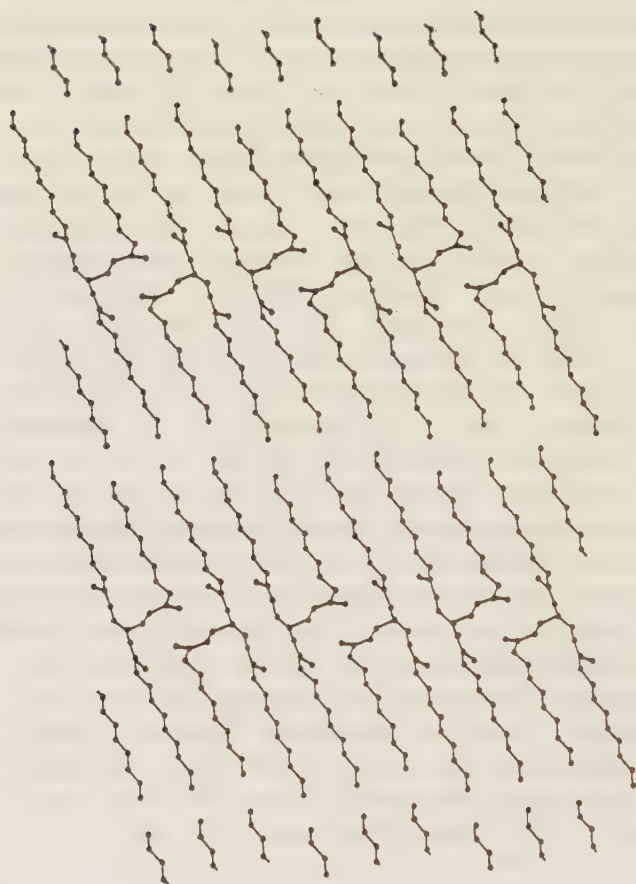


Abb. 27: Anordnung der Triglyceridmoleküle im Kristallverband

Damit läßt sich der relativ kleine Rest von $4.24 \text{ \AA}$ erklären, der auch bei der "h"-Form immerhin die volle Länge einer Glycerolgruppe einschließlich dem Van der Waals-Abstand der Methylengruppen (ca. $3.0 \text{ \AA}$) enthalten muß.

Der für die Schichtsilicatkomplexe aus der Geradengleichung für $n_C = n_X$ gefundene Achsenabschnitt von 8.9 Å (nach Abzug der Silicatschichtdicke) ist für nur einen Glycerolrest mit Van der Waals-Abstand der Endgruppen zu groß. Es kann daher in den Silicaten keine Stimmgabelform oder "h"-Form vorliegen. Dies ist verständlich, denn in ihr müßten die polaren Glycerolreste von der Silicatschicht abgehoben sein und dafür die unpolaren Alkylkettenenden an die Silicat-schicht angrenzen. Wäre so eine Anordnung stabil, dann sollten auch n-Alkane Intercalationskomplexe bilden. Solche konnten bisher trotz aller Bemühungen nicht gefunden werden. Im Gegensatz dazu bilden Ether leicht und Ester unter ausgewählten Arbeitsbedingungen ebenfalls noch stabile Komplexe.

Gegen ein Abheben der Estergruppen von der Silicatschicht sprechen auch Experimente mit den Methyl- und Ethylestern der Juniperussäure (ω -Hydroxyhexadecancarbonsäure). Die Polarität der Estergruppe führt hier dazu, daß sich die Alkylketten zur Silicatschicht zurückfalten. In Mischintercalaten mit n-Octadecanol bleibt die Estergruppe erst dann in der Mitte des Schichtzwischenraums, wenn das Molverhältnis Octadecanol : Juniperussäure ≥ 12 ist.

Ein weiteres Argument gegen die Stimmgabelform der Triglyceride zwischen den Silicatschichten liegt schließlich in der unterschiedlichen Zunahme von Schichtabständen bzw. "long spacings" bei Silicatkomplexen und freien Triglyceriden. In den Komplexen sind die Ketten mit $\alpha \approx 55.4^\circ$ viel stärker geneigt als in den freien Triglyceriden ($\alpha = 62.8^\circ$). Ein so kleiner Neigungswinkel wird bei den freien Triglyceriden zumindest in der stabilen β -Form nicht gefunden. Das läßt darauf schließen, daß bei den Komplexen auf alle Fälle eine andere Kettenanordnung vorliegt.

Die Differenzen der "Schichtabstände" variieren zwischen 11.4 Å bei Tricaprin und 9.4 Å bei Tribehenin. Diese Werte sind in der Mehrzahl größer als die Van der Waals-Dicke einer Silicatschicht. Erst beim Tribehenin mit einem Differenzwert von 9.4 Å wird ein entsprechender Rest erhalten.

Tab. 9: Vergleich der Schichtabstände (d_{Komplex}) der Triglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Beidelliten der Gruppe $n_C = n_X$ mit den "long spacings" (d_{TG}) der freien Triglyceride.

Triglycerid	d_{Komplex} (Å)	d_{TG} (Å)	$d_{\text{Komplex}} - d_{\text{TG}} = \Delta d$ (Å)
Trilaurin	42.7	31.3	11.4
Trimyristin	46.9	35.7	11.2
Tripalmitin	51.0	40.3	10.7
Tristearin	55.1	44.6	10.5
Triarachidin	59.2	49.3	9.9
Tribehenin	63.2	53.8	9.4

Ein weiteres zwingendes Argument für die echte bimolekulare Anordnung in all-cis-Konformation ergibt sich schließlich, wenn man die Schichtabstände der Triglyceridkomplexe mit denen der Diglyceridkomplexe vergleicht, die unter gleichen Bedingungen hergestellt und behandelt wurden. Dieser Gesichtspunkt wird im Abschnitt 1.4.4. (S.159) näher behandelt.

Zusammenfassend ergibt sich mit diesen Überlegungen folgendes Strukturbild für den Schichtzwischenraum in den Triglyceridkomplexen:

1. Die Triglyceride bilden bimolekulare Schichten mit einem Van der Waals-Abstand der aufeinanderstoßenden Methylendgruppen in der Schichtzwischenraummitte von ca. $3.0 \pm 0.4 \text{ \AA}$.
2. Die Alkylketten der Fettsäureester sind wahrscheinlich in all-anti-Konformation angeordnet und unter 55.36° zur Silicatschicht geneigt.
3. Die Glycerolreste grenzen an die Silicatschicht an und sind sehr flach angeordnet.

1.3.1.2. Triglyceridkomplexe mit ungleicher Kettenlänge in
Kation und Fettsäurerest ($n_C \neq n_X$)

Wie bei der Darstellung der Meßergebnisse erscheint es auch bei der Diskussion zweckmäßig, Komplexe mit gleicher Differenz in den C-Atomzahlen von Kation und Fettsäurerest zusammenzufassen.

Innerhalb der Fehlergrenzen läßt sich pro Kettenverlängerung um zwei CH_2 -Gruppen in allen Systemen eine Schichtabstandszunahme von $4.16 \text{ \AA}$ festlegen und damit auch wieder ein Neigungswinkel von 55.36° .

a) $n_C - n_X = + 2$

In diesen Komplexen sind die Alkylketten der Kationen um zwei Methylengruppen länger als die Alkylketten der Fettsäurereste in den Triglyceridmolekülen.

Die Geradengleichung aus den Meßpunkten sechs verschiedener Komplexe lautet:

$$d = 2.0815 n_X + 19.2 \text{ \AA} \text{ mit } r^2 = 1.0000.$$

Durch Extrapolation auf $n_X = 0$ und nach Abzug der Van der Waals-Dicke der Silicatschicht erhält man für die Höhe eines Glycerolrestes einen deutlich höheren Wert von $4.95 \text{ \AA}$. Dies könnte damit zusammenhängen, daß im vorliegenden System die Alkylketten der Kationen einen größeren Anteil der Höhe des Schichtzwischenraums beanspruchen als im System $n_C = n_X$. Insgesamt ist aber die Länge eines Kations bei paralleler Lagerung der Alkylketten zu den Fettsäureresten auch hier noch etwas geringer als die Länge eines Triglyceridmoleküls.

$$b) n_C - n_X = + 4$$

Die Schichtabstände werden hier durch die aus ebenfalls sechs Meßpunkten entstandene Gleichung

$$d = 2.0815 n_X + 19.65 \text{ \AA} \text{ mit } r^2 = 1.0000$$

beschrieben.

Für die Dicke einer Glycerolschicht erhält man damit $0.5 (19.65 - 9.3) = 5.18 \text{ \AA}$. Verglichen mit der Höhe einer Glycerinschicht in den Glycerinkomplexen von Na- und Ca-Beidellit (4.2 bis $4.4 \text{ \AA}$) ist dieser Restbetrag schon um 0.8 bis $1.0 \text{ \AA}$ größer.

Die Kationketten sind jetzt um vier CH_2 -Gruppen länger als die Fettsäureketten. Rein formal könnten sie bei paralleler Lagerung zu den Fettsäureketten gerade in die Triglyceridschichten passen. Es erscheint daher zweckmäßig, an dieser Stelle die Anordnung von Kationen und Triglyceridmolekülen im Schichtzwischenraum genauer zu diskutieren.

Aus energetischen Gründen (Gewinnung von Van der Waals-Energie zwischen den Alkylketten) ist es wahrscheinlich, daß sich die Ketten der n-Alkylammoniumionen in ihrer Orientierung den Fettsäureketten anpassen und ebenfalls unter ca. 55° geneigt sind.

Die Anordnungsmöglichkeiten für die Ebene der C-Atome der Ketten lassen sich durch zwei Extremfälle eingrenzen:

- a) die Ebene der C-Atome bildet mit der Silicatschicht einen rechten Winkel;
- b) die Ebene der C-Atome bildet mit der Silicatschicht einen Winkel von 55° .

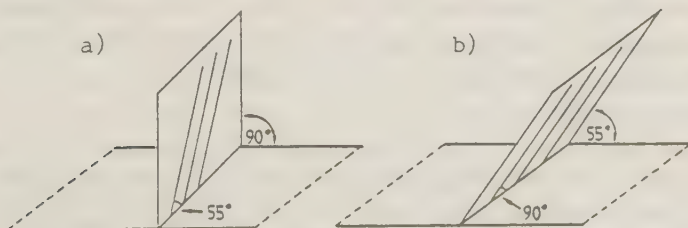


Abb. 28: Anordnungsmöglichkeiten für die Ebene der C-Atome der Alkylketten zur Silicatschicht

Wenn auch die N-Atome jeweils in diesen Ebenen liegen, ergeben sich unterschiedliche Möglichkeiten für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken N...H...O zu den Silicatschichten. Von diesen sollte diejenige mit drei gleich langen Wasserstoffbrücken eindeutig den Vorrang haben (57, 88), d.h. die N-C₁-Bindung sollte senkrecht stehen. Das N-Atom wäre dann nur 1.2 Å von der Silicatschicht entfernt. Zu dieser Berechnung wurde der HNH-Winkel zu 105° angenommen.

Dies wäre ohne Konformationsfehler nur im Fall a) möglich. Hier würden dann auch alle weiteren Bindungen C_{2n}-C_{2n+1} senkrecht stehen und die Bindungen C_{2n-1}-C_{2n} einen Winkel von ungefähr 20° mit der Silicatschicht bilden.

Die alternierenden Schichtabstandsänderungen bei einer Kettenverlängerung um nur eine Methylengruppe müßten dann $1.54 \sin 90^\circ = 1.54 \text{ Å}$ beim Übergang gerade/ungerade C-Atomzahl und $1.54 \sin 20^\circ = 0.53 \text{ Å}$ beim Übergang ungerade/gerade C-Atomzahl betragen.

Da nur geradzahlige Kationketten verwendet wurden, müßten diese jeweils mit einer geneigten C-C-Bindung im Schichtzwischenraum endigen. Wenn durch den energetischen Vorteil bei der Ausbildung von drei gleich langen N-H-O-Brückenbindungen Konformationsfehler überkompensiert werden, dann sind auch Anordnungen nach b) nicht auszuschließen.

Von der chemischen Zusammensetzung und damit von der Packungsdichte her müssen die Alkylketten der Kationen und der Fettsäurereste annähernd die gleiche Neigung und parallele Neigungsrichtung haben. Würden die Ebenen der C-Atome der Esteralkylketten anders liegen als die der Kationketten, dann wäre die Symmetrie und damit die Packung im Schichtzwischenraum erheblich gestört; die Packungsdichte wäre herabgesetzt. Dies würde einen Verlust an Van der Waals-Energie bedeuten.

Die Frage, ob eine Extrapolation auf $n_x = 0$ zulässig ist, läßt sich aus dem experimentellen Material nicht sicher beantworten. Es könnte sein, daß der Anfang der Alkylkette am Esterende eine andere Anordnung zur Silicatschicht ein-

nimmt. Die Extrapolation auf $n_X = 0$ würde dann falsche Reste liefern. Diese wären zu hoch, wenn die ersten C-Atome flacher geneigt wären und zu niedrig, wenn die ersten C-Atome steiler zur Schicht stünden. Die experimentellen Werte lassen keine sichere Entscheidung zu. Damit bleiben die Werte für $n_X = 0$ in ihrer Deutung unsicher. Man muß zur Diskussion zusätzliche Annahmen oder Meßwerte miteinbeziehen.

Zur Deutung spielt der Zusammenhang zwischen den Kettenlängen von Kation und Triglyceridmolekülen eine wesentliche Rolle. Bei gleicher Gesamtlänge von Kation und Triglyceridmolekül könnte der Schichtabstand nicht mehr von der Schichtladung abhängig sein. d.h. es ist nicht mehr die häufiger im Schichtzwischenraum vorkommende Komponente abstandsbestimmend; es muß immer der gleiche Schichtabstand resultieren, unabhängig davon, ob in der Bilayer zwei Kationen übereinander liegen, zwei Triglyceridmoleküle oder ein Kation und ein Triglyceridmolekül. In diesem Fall kann man drei verschiedene Geradengleichungen aufstellen, wobei jeweils ein genau definierter Achsenabschnitt zu erwarten ist:

1. Extrapolation über die C-Atomzahl von zwei Triglyceridketten: mit einem Achsenabschnitt $b(2n_X)$ von $19.65 \text{ \AA}$ erhält man nach Abzug der Van der Waals-Dicke der Silicatschicht einen Wert von $10.35 \text{ \AA}$, der den beiden Glycerolresten plus dem zusätzlichen Platzbedarf der Methylendgruppen in der Bilayer entsprechen muß.
2. Extrapolation über die C-Atomzahl einer Kationkette und einer Fettsäurekette des Triglycerids ($n_C + n_X$) ergäbe einen Achsenabschnitt $b(n_C + n_X)$ von $15.45 \text{ \AA}$ und damit einen Rest von $15.45 - 9.3 = 6.15 \text{ \AA}$, der jetzt die Höhe von nur einem Glycerolrest plus Methylendgruppenbeitrag wiedergäbe.
3. Extrapolation über die C-Atomzahl von zwei Kationen entspräche einem Achsenabschnitt $b(2n_C)$ von $11.3 \text{ \AA}$. Dieser Wert müßte jetzt direkt die Van der Waals-Dicke der Silicatschicht plus Van der Waals-Abstand der Methylendgruppen in der Bilayer darstellen.

Der zuletzt genannte Wert ist gegenüber dem Literaturwert von $9.3 \text{ \AA}$ um genau $2.0 \text{ \AA}$ zu groß. Für den Van der Waals-Abstand in der Schichtzwischenraummitte erhält man daraus eine Vergrößerung von $(r_{\text{CH}_3})_{\text{Van der Waals}}$ um mindestens $1.0 \text{ \AA}$.

c) $n_{\text{C}} - n_{\text{X}} = + 6$ und $n_{\text{C}} - n_{\text{X}} = + 8$

Hier liefern die Geradengleichungen bei fünf bzw. drei Meßwerten Achsenabschnitte $b(2n_{\text{X}})$, die mit 22.5 bzw. $23.5 \text{ \AA}$ erheblich höher sind als im System $n_{\text{C}} - n_{\text{X}} = + 4$. Sollten die Triglyceride abstandsbestimmend sein, so ergäben sich für die Glycerolreste mit 6.6 bzw. $7.1 \text{ \AA}$ viel zu große Restwerte, die mit der Höhe einer Glycerolschicht nicht mehr vereinbar sind. Die Extrapolation über die jetzt erheblich längeren Kationen, also über $2 n_{\text{C}}$, liefert dagegen viel zu kleine Achsenabschnitte (10.0 bzw. $6.85 \text{ \AA}$). Die dritte Möglichkeit, die Extrapolation über $n_{\text{C}} + n_{\text{X}}$ ergibt dagegen $b(n_{\text{C}}+n_{\text{X}}) = 16.25$ bzw. $15.2 \text{ \AA}$. Daraus erhält man für den Glycerolrest eine Höhe von 6.95 bzw. $5.9 \text{ \AA}$. Für $n_{\text{C}} - n_{\text{X}} = + 4$ errechnete sich mit $b(n_{\text{C}}+n_{\text{X}}) = 15.45 \text{ \AA}$ eine Höhe von $6.15 \text{ \AA}$. In allen diesen Beträgen muß noch der Methylengruppenbeitrag in der Schichtzwischenraummitte enthalten sein. Der reine Glycerolrest muß daher um diesen vollen Beitrag kleiner sein. Die Reste, die bei Extrapolation über $2 n_{\text{X}}$ erhalten wurden, können jeweils nur um den halben Betrag des Methylengruppenbeitrags kleiner sein, da $b(2n_{\text{X}})$ die Höhe von zwei Glycerolresten plus Van der Waals-Abstand der Methylengruppen enthalten muß. Dies weist darauf hin, daß der Abstand durch übereinander liegende Kation- und Fettsäureketten bestimmt ist. Der etwas niedrigere Wert für den Glycerolrest im System $n_{\text{C}} - n_{\text{X}} = + 8$ könnte auch daraus resultieren, daß die langen Kationketten beginnen sich in der Schichtzwischenraummitte abzubiegen und flachzulegen. Dadurch könnten die Hohlräume, die trotz der Verzahnung der überstehenden Kettenteile der Kationen entstehen müssen, verkleinert werden.

d) $n_C - n_X = + 10, + 12, + 14$

Bei $n_C - n_X = + 10$ bzw. $n_C - n_X = + 12$ stehen nur noch drei bzw. zwei Meßwerte zur Verfügung, deren mittlere Schichtabstandszunahmen bei Kettenverlängerung wieder auf einen Neigungswinkel von 55.4° schließen lassen. Bei $n_C - n_X = + 14$ liegt zwar nur noch ein Meßwert vor, es wird aber angenommen, daß auch hier keine wesentlichen Veränderungen vorliegen, der Neigungswinkel also auch hier unverändert bleibt. Die Extrapolation über $2 n_C$ und über $n_C + n_X$ ergibt in allen Fällen viel zu kleine (z.T. negative) Achsenabschnitte, die sich nicht mehr in einfacher Weise erklären lassen. Die Extrapolation über $2 n_X$ liefert aber Achsenabschnitte, die mit 23.65, 24.05 und 24.4 Å um mindestens 4.2 bis 4.8 Å zu hoch sind für eine einfache geneigte Bilayer aus Triglyceridmolekülen. Der relativ einheitliche Achsenabschnitt läßt aber darauf schließen, daß diese drei Fälle ein Strukturmerkmal gemeinsam haben.

e) $n_C - n_X = - 2$

Die Schichtabstände sind nur geringfügig niedriger (um ca. 0.2 Å) als in den entsprechenden Komplexen des Systems $n_C = n_X$, obwohl die Kationen hier schon sehr viel kürzer sind als die Glyceride. Da sich aber wieder der gleiche Neigungswinkel von 55.4° ergibt und auch der bei der Extrapolation über $2 n_X$ erhaltene Achsenabschnitt mit 17.4 Å kaum niedriger ist, dürfte hier noch das gleiche Strukturprinzip aufrechterhalten sein.

f) $n_C - n_X = - 4$ und $n_C - n_X = - 6$

Bei gleichem Neigungswinkel betragen die Achsenabschnitte $b(2n_X)$ nur noch 15.25 und 15.1 Å; sie sind um 2.15 bzw. 2.3 Å niedriger als bei $n_C - n_X = - 2$. Dieses schlagartige und starke

Absinken der Schichtabstände bei gleichem Triglycerid kann nicht mehr allein durch Verzahnen erklärt werden, da ja immerhin mindestens dreimal so viele Fettsäureketten als Kationketten im Schichtzwischenraum enthalten sind. Die nächstliegende Erklärung der Schichtabstandsabnahmen bietet die Möglichkeit einer Kettenverkürzung durch die Bildung von Konformationsfehlern, durch Pechhold-Kinken.

In den Alkanolkomplexen mit senkrecht stehenden Alkylketten beträgt das ideale Kinkinkrement, d.h. die ideale Kettenverkürzung durch Bildung einer Kinke ($ga_{\bar{g}}$ -Konformation) $1.265 \text{ \AA}$. Wegen Energiedissipation wird meist ein Wert zwischen 0.85 und $1.20 \text{ \AA}$ gefunden.

In den Triglyceridkomplexen sind die Alkylketten geneigt. Dadurch gibt es grundsätzlich unterschiedliche Anordnungsmöglichkeiten für Pechhold-Kinken. In der Regel treten bei geneigten Ketten zwei alternative Kinkinkremente auf. Ihre Beträge hängen vom Neigungswinkel ab und vom Winkel zwischen der Ebene der C-Atome im all-anti-Bereich und der Schichtebene. Unter bestimmten Bedingungen kann eines der beiden Inkremente positiv, das andere negativ sein. Für eine freie Kette mit der entsprechenden Neigung wären die beiden Kinkanordnungen gleichwertig. Im Schichtzwischenraum aber muß die Kinke, die mit einer Abstandserhöhung verbunden ist ungünstiger werden, weil bei ihrer Bildung Volumarbeit nicht gewonnen, sondern aufgenommen werden muß. Bei Ketten, die unter 55° zur Silicatschicht geneigt sind, tritt aber effektiv wieder nur ein Kinkinkrement auf, weil die alternative Anordnungsmöglichkeit für die Kinke keinen Einfluß auf den Schichtabstand hat. Das effektive Inkrement sollte im Idealfall $1.54 + 0.53 = 2.07 \text{ \AA}$ betragen.

Die bei $n_C - n_X = -4$ und $n_C - n_X = -6$ beobachteten Schichtabstandsabnahmen im Vergleich zu $n_C - n_X = -2$ stimmen mit 2.15 bzw. $2.3 \text{ \AA}$ mit diesem idealen Kinkinkrement innerhalb der Fehlergrenzen überein.

g) $n_C - n_X = -8, -10, -12, -14$

Bei $n_C - n_X = -8$ und $n_C - n_X = -10$ stehen je drei Meßpunkte zur Verfügung, bei $n_C - n_X = -12$ zwei Meßpunkte und bei $n_C - n_X = -14$ nur noch einer. Da bisher in allen Systemen die gleiche Schichtabstandszunahme bei Kettenverlängerung festgestellt wurde und damit immer ein Neigungswinkel von 55.4° resultierte, wird auch der Extremfall $n_C - n_X = -14$ mit nur einem Meßpunkt analog behandelt.

Die Achsenabschnitte $b(2n_X)$ der Systeme $n_C - n_X = -8$ bis $n_C - n_X = -14$ betragen 13.8, 13.55, 13.45 und 13.0 Å; sie bilden wieder ein Plateau, d.h. ähnliche Schichtabstände bei gleichen Triglyceriden, aber unterschiedlicher Kationkettenlänge.

Verglichen mit den Systemen $n_C - n_X = -4$ und $n_C - n_X = -6$ sind die Schichtabstände bei gleichem n_X erneut deutlich erniedrigt und zwar um 1.3 bis 2.25 Å. Der obere Wert von 2.25 Å stellt die Differenz zwischen $n_C - n_X = -4$ und $n_C - n_X = -14$ dar, der untere Wert von 1.3 Å die Differenz zwischen $n_C - n_X = -6$ und $n_C - n_X = -8$. Der obere Grenzwert liegt wieder in der Größenordnung eines idealen Kinkinkrements, der untere ist dafür zu klein.

Es können aber auch Abweichungen vom Idealwert eines Kinkinkrements auftreten, die auf Auslenkungen der Rotations- bzw. Valenzwinkel aus den Ideallagen zurückgeführt werden können. Es ist darüberhinaus auch möglich, daß sich die Kinken jeweils nur in größeren Domänen homogen ausbilden, und daß gekinkte und ungekinkte Domänen in Richtung der C-Achse statistisch aufeinander folgen. Der Röntgenstrahl würde in diesem Fall mitteln und einen kleineren Wert liefern. Das theoretisch geforderte Kinkinkrement sollte sich dann jeweils aus der Summe mehrerer kleiner Stufen ergeben.

Eine solche statistische Sequenz sollte sich in der (001)-Folge deutlich äußern. Dies wird in den Fällen $n_C - n_X = -4$ bis $n_C - n_X = -14$ deutlich beobachtet (vgl. Tab. 7).

Bei extremen Kettenlängendifferenzen und insbesondere mit kurzkettigen Kationen sind die Reflexe häufig verbreitert; dafür tritt eine zweite Phase mit kleinerem Schichtabstand, d.h. veränderter Struktur auf.

1.3.2. Der Verlauf der Schichtabstände der β -Phase bei Temperaturerhöhung

Beim Erwärmen der Triglyceridkomplexe erfolgt zunächst eine ziemlich lineare und im allgemeinen relativ geringfügige Zu- oder Abnahme der Schichtabstände bis der kleinste Wert der β -Phase (β_{ω}) erreicht ist und die Umwandlung in die meist wesentlich niedrigere α -Phase einsetzt. Im Bereich der β -Phase, also von β_0 (Raumtemperatur) bis β_{ω} werden keine ausgeprägten stufenartigen Schichtabstandsveränderungen beobachtet, wie sie bei den Alkanolkomplexen der n-Alkylammonium-Schichtsilicate sehr häufig auftreten. Durch die Kopplung der drei Alkylketten in einem einzigen Molekül erscheint die Kinkbildung bei Triglyceriden von vornherein erschwert.

Die absoluten Differenzen der Schichtabstände von β_0 bis β_{ω} sind zum Teil auch so gering, daß nicht einmal mit einer statistischen Kinkbildung gerechnet werden kann. Das Kinkinkrement sollte im Idealfall bei dem hier vorliegenden Neigungswinkel von ca. $55-56^{\circ}$ ungefähr $2.1 \text{ \AA}$ betragen. Nur in sechs Fällen von den insgesamt 63 Beispielen ist die Gesamtabnahme des Schichtabstandes von β_0 bis β_{ω} von hinreichender Größe: bei $n_C - n_X = -14$ (1 Probe) beträgt die Abnahme $2.8 \text{ \AA}$, bei $n_C - n_X = -12$ (2 Proben) 2.2 bzw. $2.3 \text{ \AA}$ und bei $n_C - n_X = -10$ (3 Proben) nimmt der Schichtabstand um $1.5 \text{ \AA}$ ab. Der letzte, ziemlich kleine Wert, kann nur noch mit Energiedissipation erklärt werden. Die großen Unterschiede in der Länge der Kationketten und der Fettsäureketten gerade in diesen drei Systemgruppen lassen allerdings die Bildung von Kinken wahrscheinlicher werden. Gerade in diesen Fällen sind die langen Ketten, in denen die Kinkbildung erfolgen muß, die häufigeren im Schichtzwischenraum, so daß eine andere Art der Kettenverkürzung unwahrscheinlicher erscheint. Schon die β_0 -Schichtabstände dieser Gruppen ließen sich nur mit der Ausbildung von $ga\bar{g}$ -Kinken erklären.

Im andern Extremfall, bei sehr viel längeren Kationen ($n_C - n_X = + 8$ bis $n_C - n_X = + 14$) wiesen die β_O -Abstände auf ein Umlegen der überstehenden Kettenenden der Kationen in der Bilayermitte hin. Zwar ist auch in diesen Fällen eine deutliche Schichtabstandsabnahme von β_O bis β_W zu beobachten; die Differenzbeträge sind aber mit ca. $1.3 \text{ \AA}$ hier endgültig zu klein, um die Diskussion von Kinken plausibel zu machen. Die Abstandsverringerungen könnten eventuell auch auf Veränderungen am Glycerolrest bei höheren Temperaturen beruhen.

Normalerweise sind bei den Triglyceridkomplexen mehr oder weniger ideale Pechhold-Kinken prinzipiell schon wenig wahrscheinlich, weil in der Nähe der Estergruppen aus sterischen Gründen (Grundfläche der Glycerolreste, Platzbedarf der drei Alkylketten) ohnehin Konformationsfehler eingebaut sein müssen. Veränderungen in diesem energiereicheren Bereich stünden nicht im Zusammenhang mit Pechhold-Kinken.

Von der Volumarbeit abgesehen, haben bei einem Neigungswinkel von ca. $55\text{--}56^\circ$ Kinken mit einem hohen positiven Kinkinkrement und solche mit einem Inkrement um $0 \text{ \AA}$ gleiche Wahrscheinlichkeit. Wegen der Kopplung der Alkylketten aneinander und der damit verbundenen Packungsdichte, die zumindest in Teilbereichen vorliegen muß, müßten sich Kinken gleichartig über einen ganzen Schichtzwischenraum ausbreiten. Es wäre dann möglich, daß im Kristall Schichtzwischenräume mit unterschiedlichen Kinkstrukturen statistisch aufeinander folgen. Dadurch könnte sich im Mittel praktisch jede beliebige Schichtabstandsänderung zwischen $0 \text{ \AA}$ und dem maximalen Kinkinkrement einstellen.

Die Schichtabstandsveränderungen der Systeme $n_C - n_X = - 8$ bis $n_C - n_X = + 6$ sind von sehr viel geringerem Ausmaß. Bei $n_C - n_X = - 8$ bis $n_C = n_X$ erfolgt eine leichte Zunahme, im Mittel um $0.36 \pm 0.4 \text{ \AA}$. Dies dürfte mit der linearen Ausdehnung der Triglyceride einhergehen.

Im System $n_C - n_X = + 2$ tritt praktisch keine Schichtabstandsveränderung auf, die Differenz zwischen $d\beta_0$ und $d\beta_\omega$ ist gleich Null. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die Kationen hier nur mehr geringfügig kürzer sind als die Triglyceridmoleküle. Der Schichtzwischenraum ist bereits sehr gut ausgefüllt, die Kettenpackung dürfte sehr dicht sein.

Bei $n_C - n_X = + 4$ nimmt der Schichtabstand dagegen bereits leicht ab, verringert sich von β_0 bis β_ω um etwa $0.1 \text{ \AA}$. Diese Verringerung kann leicht auf eine stärkere Verzahnung der Ketten der hier schon etwas längeren Kationen zurückgeführt werden.

Im System $n_C - n_X = + 6$ mit einer mittleren Schichtabstandsabnahme von $1.1 \text{ \AA}$ ist die Erklärung mit einer stärkeren Verzahnung nicht mehr ohne weiteres einzusehen. Sehr viel plausibler erscheint es, die relativ große Abstandsverkürzung darin zu sehen, daß die Kettenenden bei der höheren Temperatur beginnen sich flachzulegen.

Die Geradengleichungen der $d\beta_\omega$ -Schichtabstände (Extrapolation über $2 n_X$) liefern eine mittlere Schichtabstandszunahme von $2.080 \pm 0.008 \text{ \AA}$ pro C-Atom bei Kettenverlängerung mit einem Korrelationskoeffizienten r^2 von jeweils 0.9999 . Daraus resultiert ein etwas größerer Neigungswinkel von 55.98° , d.h. die Ketten stehen etwas steiler. Da es sich um einen Mittelwert von immerhin 13 Geradengleichungen mit hervorragendem r^2 -Wert handelt und eine sehr kleine Standardabweichung vorliegt (wie bei β_0), dürfte es sich hier nicht um eine zufällige Abweichung innerhalb der Fehlergrenzen handeln. Es könnte sich um eine erhöhte Beweglichkeit der gesamten Ketten infolge der Temperaturerhöhung handeln. Der Unterschied würde damit in unmittelbarem Zusammenhang mit der thermischen Ausdehnung zu sehen sein.

Es scheint also, daß im wesentlichen zwei Faktoren die Schichtabstandsveränderungen in der β -Phase beeinflussen: die thermische Ausdehnung in Richtung der Schichtnormalen und parallel zur Schichtebene. Diese laterale Ausdehnung

scheint umso ausgeprägter zu sein, je größer die Kettenlängendifferenzen sind. Bei geringeren Kettenlängendifferenzen, d.h. wenn die Kationen stärker an der Gesamtstruktur beteiligt sind, scheint die Ausdehnung in Richtung der Schichtnormalen zu überwiegen.

Auch die Ergebnisse von HVOLBY (223) über das Expansionsverhalten von Fetten weisen darauf hin, daß mit zunehmender Störung der Symmetrie und Einheitlichkeit der Triglyceridpackung der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient zunimmt.

Abgesehen von den beschriebenen Veränderungen durch die erhöhte Temperatur scheinen für β_{ω} die gleichen Strukturprinzipien in den einzelnen Systemen zu gelten wie bei β_0 . Die Achsenabschnitte der Geradengleichungen sind direkt vergleichbar, wenn man die temperaturabhängigen Einflüsse miteinbezieht.

Berücksichtigt man die bisher beschriebenen Ergebnisse, so wird die verwendete Nomenklatur etwas problematisch. Bei den in früheren Arbeiten beschriebenen Intercalationskomplexen mit langkettigen n-Alkylverbindungen steht die Bezeichnung β -Phase für mehr oder weniger senkrecht stehende Alkylketten. Die β_i -Phasen unterscheiden sich von β_0 durch den Einbau von Kinken.

Im vorliegenden Fall werden als β -Phasen Systeme bezeichnet, in denen die Alkylketten mit ihrem überwiegenden Teil unter $55-56^{\circ}$ geneigt sind. Da bei höherer Temperatur eine Phasenumwandlung mit drastischer Schichtabstandserniedrigung erfolgt, welche der β/α -Umwandlung in den bekannten Komplexen entspricht, wurde hier trotz dieses Unterschiedes die Nomenklatur β/α beibehalten.

1.3.3. Der α -Phasenbereich

Auch im α -Phasenbereich der Triglyceridkomplexe sind keine definierten Stufen der Schichtabstandsänderung zu erkennen. Man kann daher nicht wie bei den Alkanolkomplexen ausschließen, daß die Umwandlung durch ein "Kettenschmelzen" bedingt ist.

Um einen Hinweis zu erhalten, ob die hier vorliegenden α -Phasen mit denen der Alkanolkomplexe zu vergleichen sind, wurden in Tabelle 10 die Schichtabstände $d\alpha_1$ der Triglyceridkomplexe mit den entsprechenden $d\alpha_1$ -Werten der Alkanolkomplexe verglichen (soweit entsprechende Werte mit Alkanolen vorlagen).

In Spalte 1 ist das Verhältnis der Kettenlängen in den n-Alkylammoniumkationen n_C zu den Kettenlängen in den Intercalationskomponenten n_X (Triglycerid bzw. Alkanol) ausgedrückt durch $n_C - n_X = \pm y$. In Spalte 2 sind die im einzelnen verwendeten n-Alkylammonium-Beidellite gekennzeichnet durch die Anzahl von C-Atomen n_C in den Kationketten. In der dritten und vierten Spalte sind dann die experimentell ermittelten $d\alpha_1$ -Abstände der entsprechenden Triglycerid- und Alkanolkomplexe aufgeführt. In der letzten Spalte schließlich sind die Differenzen $\Delta d\alpha_1$ dieser Schichtabstände zusammengestellt:

$$\Delta d\alpha_1 = d\alpha_1(\text{TG}) - d\alpha_1(\text{ROH}).$$

Tab. 10: Vergleich der $d\alpha_1$ -Werte der Triglyceridkomplexe $d\alpha_1(\text{TG})$ mit denen der entsprechenden Alkanolkomplexe $d\alpha_1(\text{ROH})$

Komplexe mit $n_C - n_X = \pm y$	n_C	Schichtabstände $d\alpha_1(\text{\AA})$		$\Delta d\alpha_1(\text{\AA}) =$ $d\alpha_1(\text{TG}) - d\alpha_1(\text{ROH})$
		$d\alpha_1(\text{TG})$	$d\alpha_1(\text{ROH})$	
$n_C = n_X$	10	32.4	32.0	0.4
	12	35.1	36.5	- 1.4
	14	38.0	40.4	- 2.4
	16	40.8	42.0	- 1.2
	18	43.5	44.3	- 0.8
$n_C - n_X = +2$	12	34.8	34.6	0.2
	14	37.5	38.9	- 1.4
	16	40.3	40.8	- 0.5
	18	42.9	43.2	- 0.3
$n_C - n_X = +4$	14	36.1	36.2	- 0.1
	16	38.7	39.3	- 0.6
	18	41.5	41.2	0.3
$n_C - n_X = +6$	16	38.0	36.6	1.4
	18	40.8	39.2	1.6

Tatsächlich unterscheiden sich die Werte relativ wenig von denen der entsprechenden Alkanol-Beidellit-Komplexe. Die α_1 -Abstände der Alkanolkomplexe sind dabei um maximal 2.4 Å höher bzw. um 1.6 Å niedriger als bei den Triglyceridkomplexen. Man würde eigentlich erwarten, daß die $d\alpha_1$ -Werte der Alkanolkomplexe erheblich kleiner sind, und zwar um den Betrag, der annähernd dem Platzbedarf von zwei Glycerolresten entspricht. Der geringe Unterschied deutet darauf hin, daß entweder unterschiedliche Strukturen vorliegen oder der Glycerolrest keinen besonderen Beitrag zu den Schichtabständen liefert.

Auch in der α -Phase läßt sich der Gang der Schichtabstände mit steigender Alkylkettenlänge durch Geradengleichungen beschreiben. Es empfiehlt sich, wieder Systeme mit gleichen Kettenlängendifferenzen $n_C - n_X = \pm y$ zu betrachten, da hier wieder die beste Linearität besteht. Trotzdem ist der mittlere r^2 -Wert mit 0.9987 ± 0.0014 nicht so gut wie bei den entsprechenden Beziehungen für β_0 und β_ω ; dies dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß die exakte Bestimmung der α_1 -Schichtabstände sehr viel schwieriger ist.

Man erhält für die α_1 -Werte aller Systeme wieder eine mittlere Steigung: $a = 1.3546 \pm 0.034 \text{ \AA}$ pro C-Atom; das entspricht einem mittleren Neigungswinkel von 32.37° . Auch hier müssen also noch Bilayerstrukturen vorliegen.

Die Extrapolation über $2 n_X$ ergibt im allgemeinen höhere Achsenabschnitte b als bei β_0 und β_ω . Nur bei den Systemen $n_C - n_X = -14$ und $n_C - n_X = -16$ sind sie etwas niedriger. Es fällt auf, daß bei Extrapolation über $n_C + n_X$ sehr ähnliche Achsenabschnitte von ungefähr $20 \text{ \AA}$ resultieren. Man kann daher vermuten, daß in den α -Phasen der Schichtabstand der Bilayer durch übereinanderliegende Kation- und Triglyceridketten bestimmt wird. Da die Schichtabstandsverkürzung bei der β/α -Umwandlung nur dadurch erklärt werden kann, daß Triglyceridmoleküle ausgepreßt werden, ist in den α -Phasen die Stöchiometrie verändert, insbesondere das Verhältnis n-Alkylammoniumkation zu Triglycerid. Dadurch müssen in den Bilayerschichten Kettenpaarungen Kationkette/Fettsäurekette wesentlich häufiger auftreten.

Mit dem Achsenabschnitt $b(n_C + n_X) \approx 20 \text{ \AA}$ für $n_X = 0$ bleibt für den Glycerolrest ein Betrag von $20.0 - 12.3 = 7.7 \text{ \AA}$ übrig. Dieser Wert ist eindeutig zu groß. Man muß daher folgern, daß die Fettsäurereste der Triglyceridmoleküle nicht in ihrer gesamten Länge unter 32.4° geneigt sind, sondern zum polaren Ende hin steiler angeordnet sind. Dies bedeutet, daß sich der große Restbetrag von $7.7 \text{ \AA}$ am besten erklären läßt, wenn man annimmt, daß der untere Teil der

Alkylketten die ursprüngliche Orientierung der β -Phase beibehält; durch den Einbau einer einzigen gauche-Bindung kann die Kette dann abknicken. Dies würde bei Ketten, die unter $55-56^\circ$ zur Silicatschicht geneigt sind, dazu führen, daß der obere, abgeknickte Teil in einem Winkel von $34-35^\circ$ zur Silicatschicht steht.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß die Alkylkette am polaren Ende annähernd senkrecht steht. Nimmt man für die Höhe des Glycerolrestes $3.15 \text{ \AA}$ an, dann sollte es sich nach $(7.70 - 3.15) : (1.265 - 0.677) \approx 8$ in allen Fällen um den Kettenbereich von C_1 bis C_8 handeln.

Wenn die Kombination Kation/Triglyceridmolekül abstandsbe stimmend ist, sollte beim Kation ein größerer Kettenteil steil aufgerichtet sein, um den Beitrag der Glycerolgruppe ausgleichen zu können. Dieser Ausgleich würde in etwa erreicht, wenn der senkrecht stehende Kettenteil des Kations aus 6-7 C-Atomen besteht, beim Triglycerid dagegen nur aus 1-2 C-Atomen. In Abb. 29 ist eine solche Anordnung der Triglyceridkomplexe in der α -Phase als Gaucheblock modellhaft dargestellt.

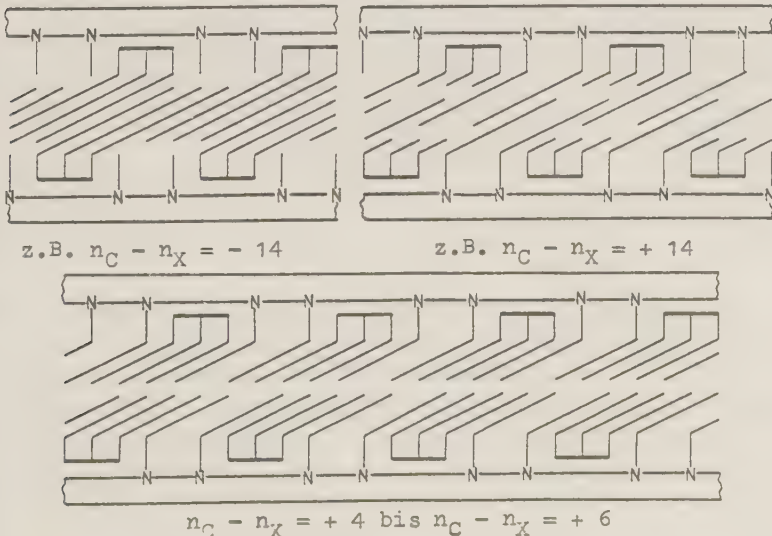


Abb. 29: Anordnung der Triglyceridkomplexe in der α -Phase als Gaucheblock-Struktur bei verschiedenen Kettenlängenverhältnissen

Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt der Schichtabstand der α -Phase noch weiter ab. Die Abnahme ist im Temperaturbereich zwischen 10-20 °C über der β/α -Umwandlung relativ groß. Bei weiterer Temperaturerhöhung nehmen die Schichtabstände dann nur noch minimal ab. Die Schichtabstände streben anscheinend einem bestimmten Endwert zu.

Die höchste Temperatur, bei der noch alle 63 Proben untersucht wurden, lag bei 115°C. Die Schichtabstände bei dieser Temperatur (hier als $d\alpha_w$ benannt) können wieder in Geradengleichungen zusammengefaßt werden. Man erhält für alle Systeme eine mittlere Steigung von $1.2954 \pm 0.011 \text{ \AA}$, entsprechend einem Neigungswinkel von 30.8°. Auch hier müssen also noch Bilayerschichten vorliegen. Die Schichtabstände bei α_w erfüllen die Geradengleichungen wieder erheblich besser als die bei α_1 mit einem mittleren r^2 -Wert von 0.9992 ± 0.0007 . Trotz der geringeren Steigung sind auch die Achsenabschnitte durchwegs niedriger als bei α_1 . Die Extrapolation über $n_C + n_X$ liefert für alle Systeme einen ziemlich konstanten Wert b , nämlich $18.2 \pm 0.7 \text{ \AA}$. Nach Abzug der Van der Waals-Dicke der Silicatschicht und der Höhe eines Glycerolrestes (3.15 Å) bleibt ein Rest von $18.2 - 12.3 - 3.15 = 2.75 \text{ \AA}$, der wieder auf steil stehende Ketten- teile zurückgeführt werden kann. Pro Kettenpaar in der Bi- layer (Kation + Triglycerid) müssen hier etwa $2.75 : (1.265 - 0.648) \approx 4$ bis 5 C-Atome aufgerichtet sein.

1.3.4. Die β/α -Umwandlung und die damit verbundenen Schichtabstandsänderungen

In Tabelle 11 sind die Umwandlungstemperaturen der einzelnen Systeme zusammengestellt. In den einzelnen Spalten sind die Temperaturen bei gleichem Triglycerid mit zunehmender Kationkettenlänge ablesbar. Die experimentell ermittelten Schmelzpunkte der freien Triglyceride sind in Klammern gesetzt.

Wie die Tabelle zeigt, steigt die Umwandlungstemperatur in den Reihen $n_C - n_X = \pm y = \text{const.}$ mit zunehmender Kettenlänge von Kation und Triglycerid an; ebenso bei konstantem Kation mit zunehmender Länge der Triglyceride (Diagonale). Die wenigen Ausnahmen mit Komplexen von Octyl- und Decylammonium-Beidellit sind auf die Ungenauigkeiten zurückzuführen, die bei sehr kurzen Ketten durch den besonders breiten und flachen Verlauf der Umwandlung bedingt sind.

Bei gleichem Triglycerid steigt mit zunehmender Kettenlänge der Kationen (n_C) die Umwandlungstemperatur zunächst an, um beim System $n_C - n_X = + 4$ ein Maximum zu erreichen. Bei weiterer Zunahme von n_C nimmt die Umwandlungstemperatur wieder etwas ab. Dadurch wird erneut bestätigt, daß in der Gruppe $n_C - n_X = + 4$ eine besonders dichte Packung im Schichtzwischenraum vorliegt, d.h. daß hier wegen der besten Übereinstimmung der Länge von Kation und Triglyceridmolekül das geringste Hohlraumvolumen im Schichtzwischenraum entsteht.

Ähnlich verhält es sich mit der Schärfe der Umwandlung: sie ist umso größer, je länger die Alkylketten werden. Aber auch sie ist abhängig von der Packungsdichte, d.h. bei gleichem Triglycerid ist der Temperaturbereich der Umwandlung in den Systemen $n_C - n_X = + 2$ und $n_C - n_X = + 4$ am kleinsten.

Tab. 11: Mittlere Umwandlungstemperaturen $T_{\beta/\alpha}$ und Breite des Umwandlungsbereiches bei Triglyceridkomplexen von n-Alkylammonium-Beidelliten

System	$T_{\beta/\alpha}$ ($^{\circ}\text{C}$) für Triglyceridkomplexe in Abhängigkeit von $n_C - n_X = \text{const}$ mit dem Triglycerid	Tricaprin (28.5-30.5)	Trilaurin (46.0-46.5)	Trimyristin (55.5-56.5)	Tripalmitin (65.3-65.8)	Tristearin (71.5-72.5)	Triarachidin (77.5-78.3)	Trihehenin (81.2-82.0)
$n_C - n_X = -14$	-	-	-	-	-	-	-	60 ± 4
$n_C - n_X = -12$	-	-	-	-	-	-	54 ± 5	62 ± 3
$n_C - n_X = -10$	-	-	-	-	-	45 ± 7	55 ± 4	63 ± 3
$n_C - n_X = -8$	-	-	-	-	43 ± 4	52 ± 5	62 ± 4	72 ± 3
$n_C - n_X = -6$	-	-	-	44 ± 6	51 ± 6	60 ± 5	69 ± 4	78 ± 3
$n_C - n_X = -4$	-	46 ± 8	50 ± 7	58 ± 6	67 ± 5	76 ± 3	82 ± 4	90 ± 3
$n_C - n_X = -2$	40 ± 10	48 ± 8	57 ± 6	64 ± 6	72 ± 5	78 ± 4	85 ± 4	96 ± 2
$n_C - n_X = 0$	50 ± 8	55 ± 5	64 ± 5	68 ± 5	72 ± 5	84 ± 4	90 ± 3	98 ± 2
$n_C - n_X = +2$	54 ± 7	64 ± 5	67 ± 5	71 ± 5	78 ± 4	85 ± 4	92 ± 2	-
$n_C - n_X = +4$	57 ± 8	65 ± 6	70 ± 4	77 ± 5	-	-	-	-
$n_C - n_X = +6$	53 ± 11	62 ± 7	67 ± 5	-	-	-	-	-
$n_C - n_X = +8$	55 ± 12	61 ± 7	-	-	-	-	-	-
$n_C - n_X = +10$	55 ± 10	59 ± 8	-	-	-	-	-	-
$n_C - n_X = +12$	54 ± 10	-	-	-	-	-	-	-
$n_C - n_X = +14$	52 ± 10	-	-	-	-	-	-	-

Ein Vergleich der Umwandlungstemperaturen mit den Schmelzpunkten der reinen Triglyceride zeigt, daß in den meisten Fällen die Umwandlung erst bei Temperaturen erfolgt, die über dem Schmelzpunkt des entsprechenden Triglycerids liegen. Wird aber das Kation im Vergleich zum Triglycerid genügend kurz, so kann die Umwandlung schon erheblich früher erfolgen. Die größte Differenz in dieser Richtung wird beim Komplex von Octylammonium-Beidellit mit Tristearin ($n_C - n_X = -10$) festgestellt; hier findet die Umwandlung schon ca. 27°C vor dem "kapillaren" Schmelzpunkt von Tristearin statt. Ganz allgemein scheint in den Systemen $n_C - n_X = -14$ bis $n_C - n_X = -4$ eine "verfrühte" Umwandlung die Regel zu sein. Im Gegensatz dazu liegt die maximale Umwandlungstemperatur im System $n_C - n_X = +4$ gerade beim kurzkettigen Tricaprin mit 57°C am weitesten über dem Schmelzpunkt von freiem Tricaprin (Differenz ca. 27°C). Bei Triarachidin liegt die höchste Umwandlungstemperatur nur 14°C über dem Schmelzpunkt.

Versuche, den Zusammenhang zwischen Kettenlänge in Triglycerid und Umwandlungstemperatur durch eine Potenzfunktion oder logarithmisch zu beschreiben, geben in der Mehrzahl der Reihen eine schlechtere Übereinstimmung als die lineare Beschreibung, die in der vorliegenden Arbeit gewählt wurde.

Eine interessante Größe ist die mit der β/α -Umwandlung verbundene Schichtabstandsabnahme. Die Abstandsänderungen $d\beta_\omega - d\alpha_1$ sind in der Tabelle 12 zusammengefaßt.

Auch hier werden die Differenzen sowohl mit steigender Kettenlänge im Triglycerid (Diagonale) als auch mit steigender Kettenlänge innerhalb einer Gruppe $n_C - n_X = \pm y$ (Horizontale) größer.

Tab. 12: Schichtabstandsabnahmen $\Delta d = d\beta_{\omega} - d\alpha_1$ bei der β/α -Umwandlung

System	Tricaprin	Triaurin	Trimyrstin	Tripalmitin	Tristearin	Triarachidin	Tribehenin
$n_C - n_X = -14$	-	-	-	-	-	-	14.0
$n_C - n_X = -12$	-	-	-	-	-	13.4	14.9
$n_C - n_X = -10$	-	-	-	-	11.2	12.9	14.2
$n_C - n_X = -8$	-	-	-	10.9	12.3	13.6	15.6
$n_C - n_X = -6$	-	-	10.1	11.5	12.9	14.6	16.2
$n_C - n_X = -4$	-	8.2	9.7	11.0	12.5	15.0	15.9
$n_C - n_X = -2$	7.1	8.6	9.8	11.2	12.7	14.4	16.1
$n_C = n_X$	6.2	7.7	9.0	10.4	11.9	13.0	14.5
$n_C - n_X = +2$	5.2	6.6	8.1	9.6	11.1	12.7	14.6
$n_C - n_X = +4$	4.2	5.8	7.2	8.8	10.3	12.0	-
$n_C - n_X = +6$	4.2	5.6	7.2	8.6	9.9	-	-
$n_C - n_X = +8$	5.4	5.6	7.0	8.6	-	-	-
$n_C - n_X = +10$	2.8	4.2	5.8	-	-	-	-
$n_C - n_X = +12$	2.3	3.5	-	-	-	-	-
$n_C - n_X = +14$	1.3	-	-	-	-	-	-

Für konstante Differenzen $n_C - n_X$ stehen die Schichtabstandsänderungen $d\beta_\omega - d\alpha_1$ mit der C-Atomzahl in den Triglyceridketten wieder in linearem Zusammenhang. Soweit innerhalb solcher Reihen mehr als vier Komplexe zur Verfügung standen, sind im folgenden die Achsenabschnitte b, Steigungen a sowie Korrelationskoeffizienten r^2 dieser linearen Beziehungen $\Delta d = a \cdot n_X + b$ (Å) aufgelistet:

System	a	b	r^2
$n_C - n_X = -6$	0.765	- 0.710	0.998
$n_C - n_X = -4$	0.799	- 1.526	0.988
$n_C - n_X = -2$	0.741	- 0.443	0.997
$n_C = n_X$	0.686	- 0.586	0.999
$n_C - n_X = +2$	0.775	- 2.700	0.998
$n_C - n_X = +4$	0.773	- 3.543	0.999
$n_C - n_X = +6$	0.720	- 2.980	0.999

Mit steigender Kettenlänge n_C im Kation bei gleichem Triglycerid (senkrechte Spalten) ist ein signifikanter Gang nur bei den kurz-kettigen Triglyceriden (Tricaprin bis Trimyristin) zu erkennen. Der Δd -Wert sinkt mit steigender Kationkettenlänge n_C . Von Tripalmitin an, d.h. mit zunehmender Größe von $-(n_C - n_X)$ treten als Funktion von n_C Maxima auf, die relativ breit und verwaschen sind.

Das Ausmaß der Schichtabstandsabnahmen bei der β/α -Umwandlung ist offensichtlich nicht nur von der Summe der C-Atome in der abstandsbestimmenden Kettenpaarung abhängig, sondern auch von der Größe der Hohlräume in der Bilayer. Diese Hohlräume sind wahrscheinlich auch dafür verantwortlich, daß in den Geradengleichungen die extrapolierten b-Werte so unterschiedlich sind.

Wie in den Abschnitten 1.3.1. bis 1.3.3. beschrieben wurde, liegt in der β -Phase eine Bilayerstruktur aus geneigten Ketten in all-anti-Konformation vor. In der α -Phase dagegen ist eine Gaucheblockstruktur besonders wahrscheinlich. Nun stellt sich natürlich mit großer Dringlichkeit die Frage nach dem Mechanismus dieser Phasenumwandlung. Am einfachsten ist wohl die Vorstellung, daß die Ketten einfach abknicken durch den Einbau einer einfachen gauche-Bindung. Damit bleibt aber offen, wie die in der Gaucheblockstruktur senkrecht stehenden Kettenteile ihre Orientierung erhalten. Die Ketten müssen sich also zuerst aufrichten, bevor der Knick erfolgen kann. Die Meßwerte sprechen deutlich gegen einen derartigen Befund. Man könnte annehmen, daß der Einbau von gauche-Bindungen schlagartig erfolgt, und damit auch die Schichtabstandsabnahme bei einer einzigen, exakt definierten Temperatur eintritt. Im Widerspruch dazu steht die zum Teil ganz erhebliche Breite des Umwandlungsbereiches (bis zu 24 °C). Es ist auch denkbar, daß die Änderung der Konformationen und Packungsdichten nur innerhalb einzelner Schichtzwischenräume kooperativ auftritt, von Schichtzwischenraum zu Schichtzwischenraum aber nicht kooperativ gekoppelt ist. In diesem Fall würde man ein breiteres Temperaturintervall für die Umwandlung erwarten. Die Breite des Umwandlungsintervalls sollte umso größer sein, je heterogener die Ladungsdichteverteilung von Schichtzwischenraum zu Schichtzwischenraum ist.

Ob der Einbau von Pechhold-Kinken und dessen Abhängigkeit von der Packungsdichte, insbesondere von der Nachbarschaft von Alkylketten der Kationen ebenfalls zu breiten Übergangsintervallen führen kann, ist ungeklärt.

Die aus den Schichtabstandsabnahmen maximal erreichbare Kinkkonzentration c_K erhält man mit

$$c_K = [\Delta d \times 1/2.07] \times 1/n.$$

Dabei ist n die Anzahl der C-Atome der in der Bilayer übereinanderliegenden Alkylketten, hier also die C-Atomzahl von zwei Fettsäureketten. Wegen der vorliegenden Kettenneigung können Kinkinkremente auftreten, die im positiven Sinne eine Abstandsänderung von ca. 2.07 Å, im negativen Sinne

eine Änderung um $0.0 \text{ \AA}$ bewirken würden. Die Gleichung ist daher mit einem Wert von $2.07 \text{ \AA}$ als Kinkinkrement angesetzt. Wegen des Beitrages 0 der zweiten Kinkorientierung läßt sich die absolute Kinkkonzentration aus Schichtabstandsänderungen nicht ermitteln. Man müßte hier zu optischen Methoden greifen, wie sie etwa SCHMIDBAUER (224) angewandt hat.

Für ideale Systeme ohne Energiedissipation wird postuliert, daß die maximale Kinkenkonzentration $c_{K \text{ max}}$ vor der großen Phasenumwandlung

$$c_{K \text{ max}} = 0.07 + 0.002 \times n$$

beträgt (90). In der Praxis wurden für die kritischen Konzentrationen bisher immer höhere Werte gefunden, z.B. bei den Alkanolkomplexen Werte bis zu $c_K = 0.24$ (65). Dies ist auch so für den vorliegenden Fall. Für die Systeme $n_C - n_X = -14$ bis $n_C - n_X = +2$ gehen die experimentellen Werte zum Teil bis zu $c_K = 0.18$. Für $n_C - n_X = +4$ bis $n_C - n_X = +8$ entsprechen die experimentellen c_K -Werte annähernd den theoretischen. Für $n_C - n_X = +10$ bis $n_C - n_X = +14$ bleiben die experimentellen Werte viel kleiner. Die Abweichungen von den mit statistischen Methoden errechneten Werten werden qualitativ verständlich, wenn man sich genauer überlegt, wie Hohlräume in den Bilayerstrukturen aufgefangen und kompensiert werden können. Für $n_C < n_X$ kann der Einbau von Hohlvolumina die Anpassung an dichteste Packungen verhindern, da in den β -Phasen ein großer Überschuß an längeren Ketten vorhanden ist. Für $n_C \gg n_X$ können sich die längeren, im Unterschluß vorhandenen Alkylketten auf die Triglyceridschichten auflegen und daher im Bereich bis zur dichten Packung der aufgelegten Kettenteile eine minimale Schichtaufweitung verursachen.

1.4. Temperaturabhängigkeit der Mono-, Di- und Triglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten

1.4.1. Monoglyceridkomplexe

Die Monoglyceridkomplexe verhalten sich beim Erwärmen und Abkühlen prinzipiell gleichartig (Abb. 30, 31). Auch hier haben wir wieder typische β/α -Umwandlungen, aber keine ausgeprägten sprunghaften Schichtabstandsänderungen in den β - und α -Phasen. In den Absolutbeträgen treten größere Unterschiede auf zu den entsprechenden Di- und Triglyceridkomplexen (vgl. S. 154).

Für diese Monoglyceridkomplexe scheinen geringfügige Unterschiede in der Packungsdichte eine sehr viel größere Rolle zu spielen als bei den Triglyceridkomplexen. Darauf deuten u.a. die unterschiedlichen Werte hin, die mit den verschiedenen Monopalmitinkomplexen gewonnen werden: die absoluten Schichtabstände für die β - und α -Phasen stimmen zwar recht gut überein, die Umwandlungstemperaturen $T_{\beta/\alpha}$ unterscheiden sich aber sehr stark als Funktion der Alkylkettenlänge des Kations. Insgesamt liefern die Monopalmitinkomplexe in den α -Phasen um 1-2 Å, in den β -Phasen um 3-7 Å höhere Schichtabstände als die Di- und Tripalmitinkomplexe.

Bei den Monostearinkomplexen nehmen mit steigendem n_C sowohl die Schichtabstände der β -Phasen (um ca. 1.5-2.5 Å) und der α -Phasen (um ca. 0.5-1.0 Å), als auch die Umwandlungstemperaturen (um ca. 6-10 °C) zu. Verglichen mit den Di- und Triglyceridkomplexen unterscheiden sie sich aber besonders in der Umwandlungstemperatur: $T_{\beta/\alpha}$ ist bei den Monostearinkomplexen um ca. 10-15 °C niedriger.

Es ist verwunderlich, daß eine Verlängerung der Alkylketten der Monoglyceride um zwei CH_2 -Gruppen, so drastische Unterschiede bewirken kann. Man muß aber berücksichtigen, daß

Abb. 30 : Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Monopalmitinkomplexen der n-Alkylammonium-Montmorillonite

Zeichenerklärung:

1. Meßreihe: ●●

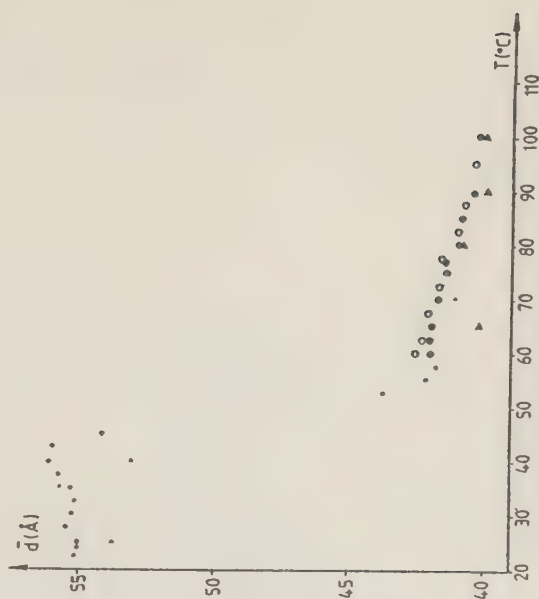
2. Meßreihe: ►◄

Aufheizen: ●●

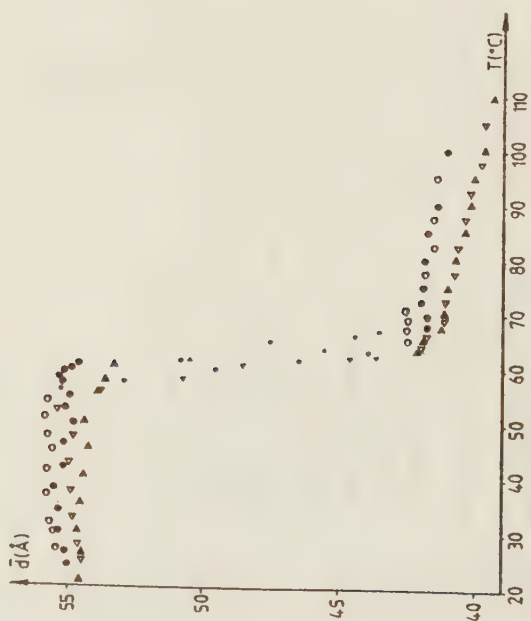
Abkühlen: ◄◄

Wenn nur eine Ordnung, meist (001), einer (001)-Folge ausgewertet werden konnte, wurden sehr viel kleinere Zeichen verwendet.

a) 1-Monopalmitinkomplex von
Dodecylammonium-Montmorillonit



b) 1-Monopalmittinkomplex von
Tetradecylammonium-Montmorillonit



c) 1-Monopalmittinkomplex von
Hexadecylammonium-Montmorillonit

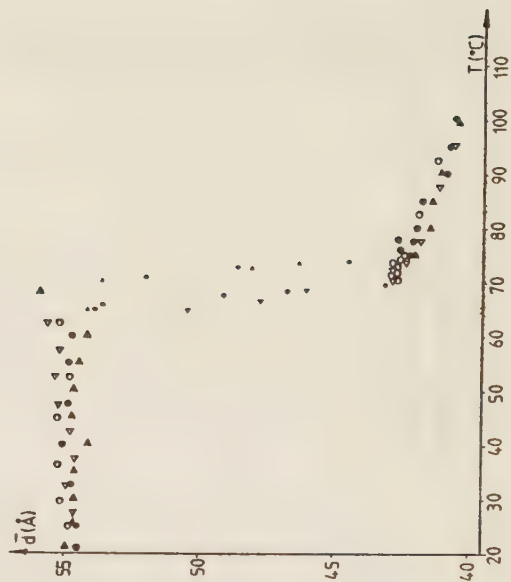


Abb. 31: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Monostearinkomplexen der n-Alkylammonium-Montmorilloniten

Zeichenerklärung:

1. Meßreihe: ●●

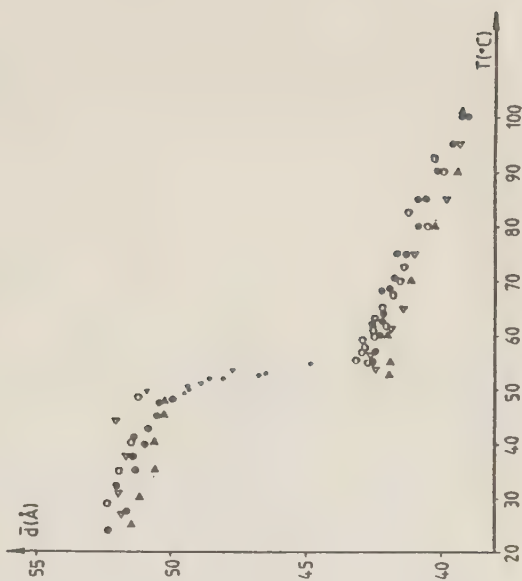
2. Meßreihe: ▶▶

Aufheizen: ●▶

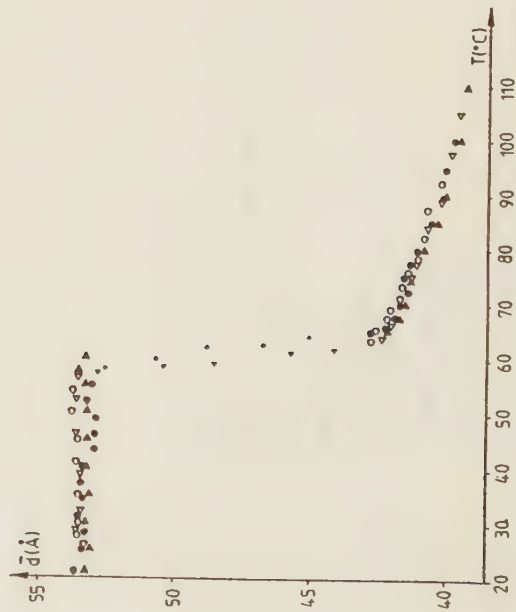
Abkühlen: ○▶

Wenn nur eine Ordnung, meist (001), einer (001)-Folge ausgewertet werden konnte, wurden sehr viel kleinere Zeichen verwendet.

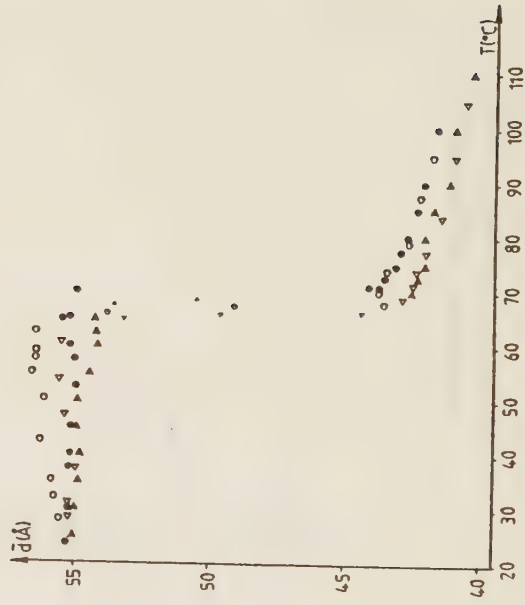
a) 1-Monostearinkomplex von
Dodecylammonium-Montmorillonit



b) 1- Monostearinkomplex von
Tetradecylammonium-Montmorillonit



c) 1-Monostearinkomplex von
Hexadecylammonium-Montmorillonit



hier grundsätzlich relativ flach liegende Alkylkettenverbände vorliegen, deren Verzahnung an den Methylendgruppen sehr empfindlich auf Kettenlängendifferenzen reagieren kann.

1.4.2. Diglyceridkomplexe

In den Abb. 32-36 ist das temperaturabhängige Verhalten der Diglyceridkomplexe der n-Alkylammonium-Montmorillonite dargestellt.

Auch hier treten wieder typische β/α -Umwandlungen auf. Diskrete Stufen in den β - und α -Phasen können nicht mit Sicherheit erkannt werden. Bei gleichbleibender Kettenlängendifferenz nehmen mit steigendem n_C und n_X sowohl die $d\beta$ - und $d\alpha$ -Werte, als auch die Umwandlungstemperaturen $T_{\beta/\alpha}$ zu. Bei Kettenverlängerung um zwei Methylengruppen steigen die Schichtabstände der β -Phasen im Mittel um ca. 2-3 Å, die Umwandlungstemperaturen nehmen um etwa 8 bis 12 °C zu.

Die Schichtabstände verhalten sich in Abhängigkeit von der Temperatur in vielen Fällen sehr ähnlich wie bei den Triglyceridkomplexen der n-Alkylammonium-Montmorillonite. Auftretende Unterschiede liegen häufig nur im Fehlergrenzenbereich oder kommen dadurch zustande, daß wegen starker Reflexverbreiterung nur die erste Ordnung der (001)-Serie ausgewertet werden konnte. In manchen Fällen ist die Ähnlichkeit so groß, daß sich gleiche qualitative Aussagen gewinnen lassen.

Beim Vergleich der Mono-, Di- und Triglyceridkomplexe muß man als wesentlichen Unterschied den Beitrag der Wasserstoffbrückenbindungen herausstellen. Bei den Triglyceridkomplexen können zwischen Gastkomponenten und Wirtsgitterschichten im wesentlichen nur Dipol/Dipol-Wechselwirkungen wirksam werden. Allenfalls könnten auch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den primären n-Alkylammoniumionen und den Triglyceriden einen Beitrag liefern.

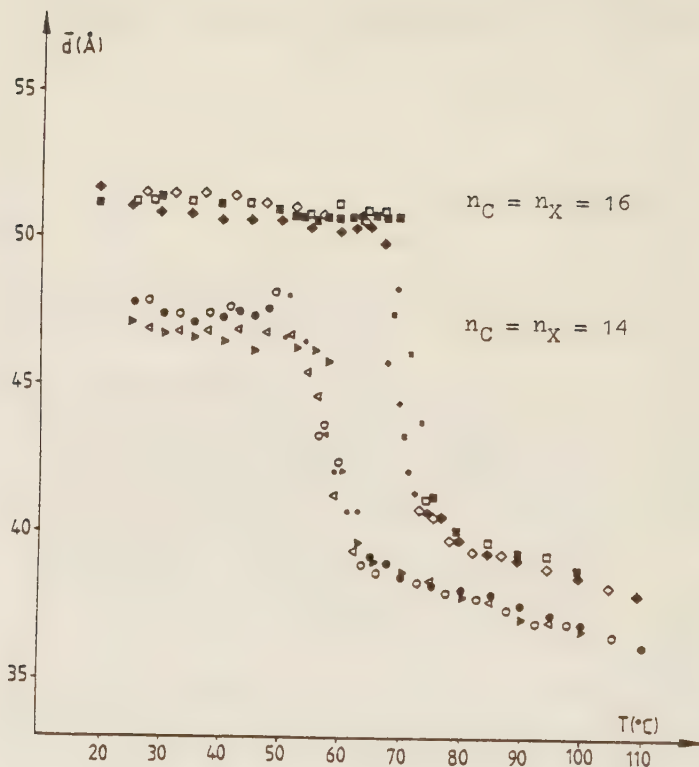


Abb. 32: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von 1,3-Diglyceridkomplexen der n-Alkylammonium-Montmorillonite aus der Gruppe $n_C = n_X$

Zeichenerklärung:

1. Meßreihen: ●○ und ■□

2. Meßreihen: ►◄ und ◆◆

Aufheizen: ausgefüllte Zeichen ●■►◆

Abkühlen: offene Zeichen ○□◄◆

Wenn nur eine Ordnung einer (001)-Folge ausgewertet werden konnte, wurden sehr viel kleinere Zeichen verwendet.

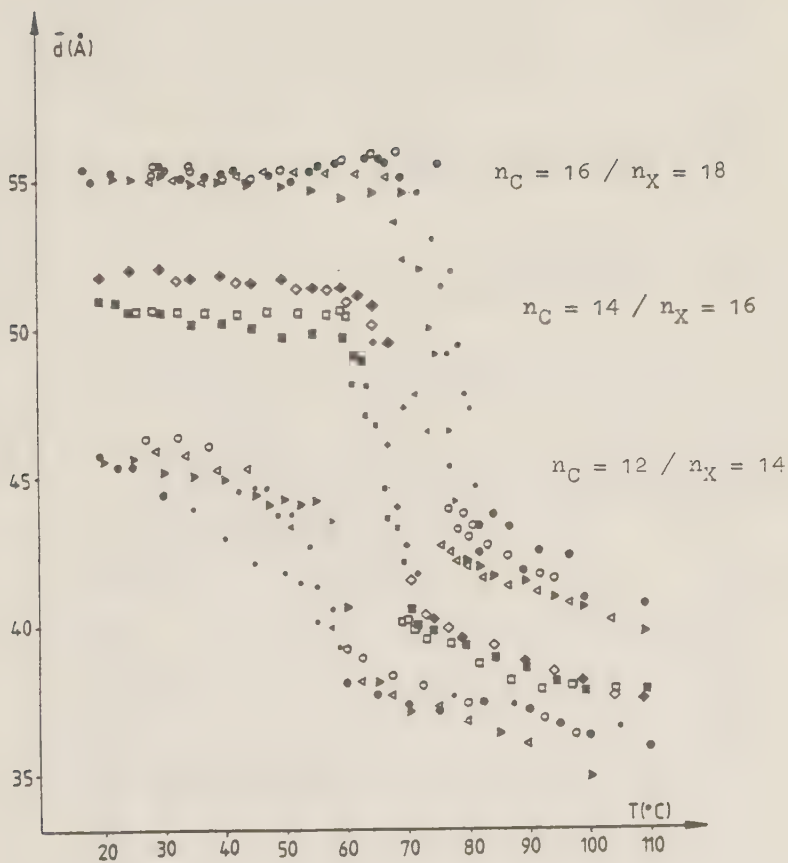


Abb. 33: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von 1,3-Diglyceridkomplexen der n -Alkylammonium-Montmorillonite aus der Gruppe $n_C - n_X = -2$

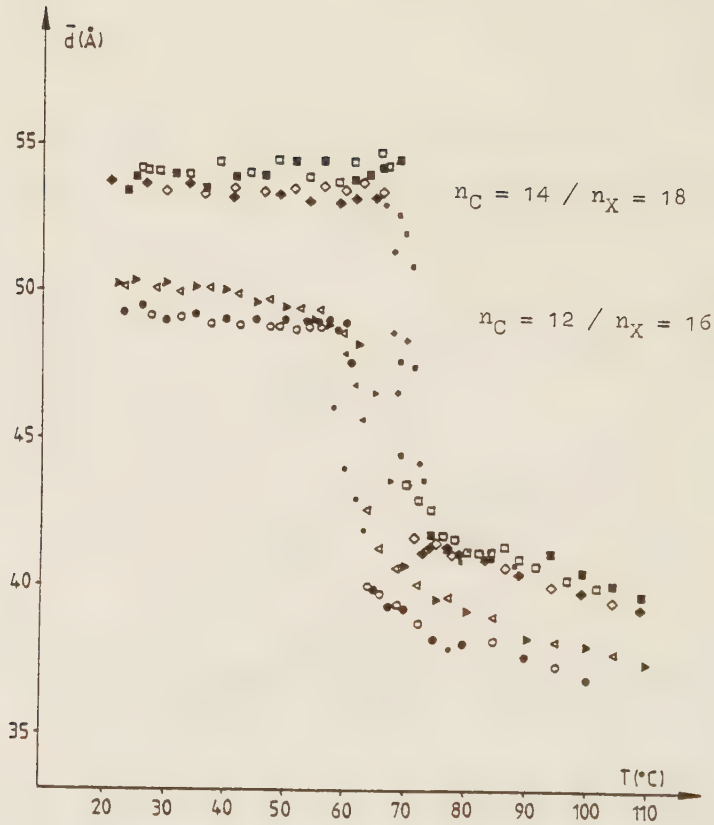


Abb. 34: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von 1,3-Diglyceridkomplexen der n-Alkylammonium-Montmorillonite aus der Gruppe $n_C - n_X = -4$

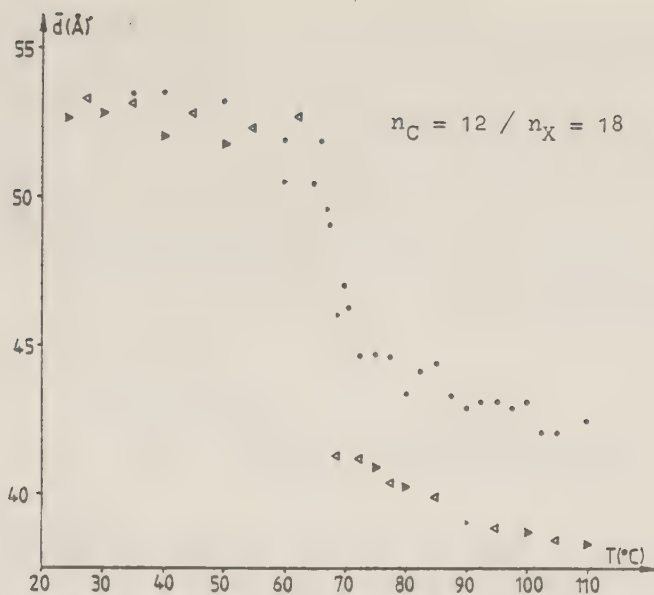


Abb. 35: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes beim 1.3-Distearinkomplex von Dodecylammonium-Montmorillonit (Gruppe: $n_C - n_X = - 6$)

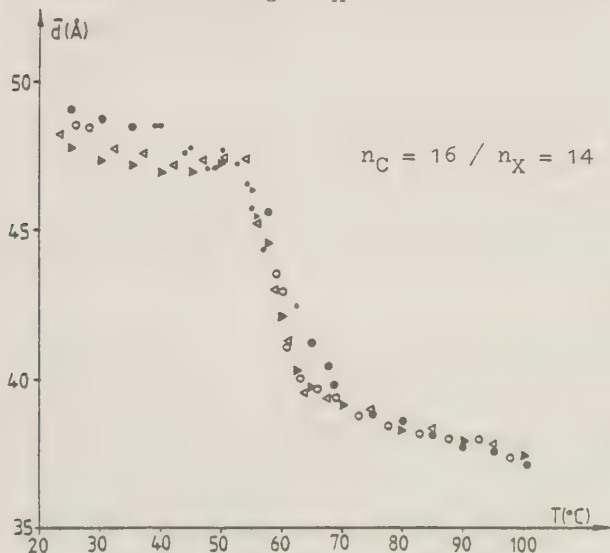


Abb. 36: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes beim 1.3-Dimyristinkomplex von Hexadecylammonium-Montmorillonit (Gruppe: $n_C - n_X = + 2$)

Bei den Diglyceridkomplexen kann für jedes Gastmolekül eine Wasserstoffbrücke ausgebildet werden, bei den Monoglyceriden sogar zwei. Im letzteren Fall könnte der Wasserstoffbrücken-vernetzte hydrophile Bereich an der Silicatschicht vom Platzbedarf her in eine ähnliche Größenordnung kommen, wie eine unter 55° geneigte Alkylkette. Man würde daher erwarten, daß die Monoglyceridkomplexe stabiler sind als die Triglyceridkomplexe. Quantitative Messungen dazu liegen aber nicht vor.

1.4.3. Triglyceridkomplexe

Der verwendete Montmorillonit unterscheidet sich vom Beidellit durch eine geringere Kationendichte im Schichtzwischenraum und durch eine erheblich größere Heterogenität in der Verteilung der Zwischenschichtkationen von Schichtzwischenraum zu Schichtzwischenraum. Dies hat zur Folge, daß das Alkylkettenverhältnis von Triglyceridketten zu Kationketten größer und in der Verteilung unregelmäßiger wird. Dies sollte sich auch in den Meßergebnissen in verschiedener Hinsicht äußern:

1. in der Schärfe der auftretenden Ordnungen von (001)-Interferenzen;
2. in der Schärfe bzw. im Temperaturintervall der Phasenumwandlungen;
3. in der Anzahl der (001)-Interferenzen in den einzelnen Phasen.

Die Meßergebnisse sind in den Abb. 37-42 zusammengefaßt. Unabhängig von den Details sind in allen Fällen β/α -Umwandlungen, β -Phasen und α -Phasen als charakteristisch zu beobachten.

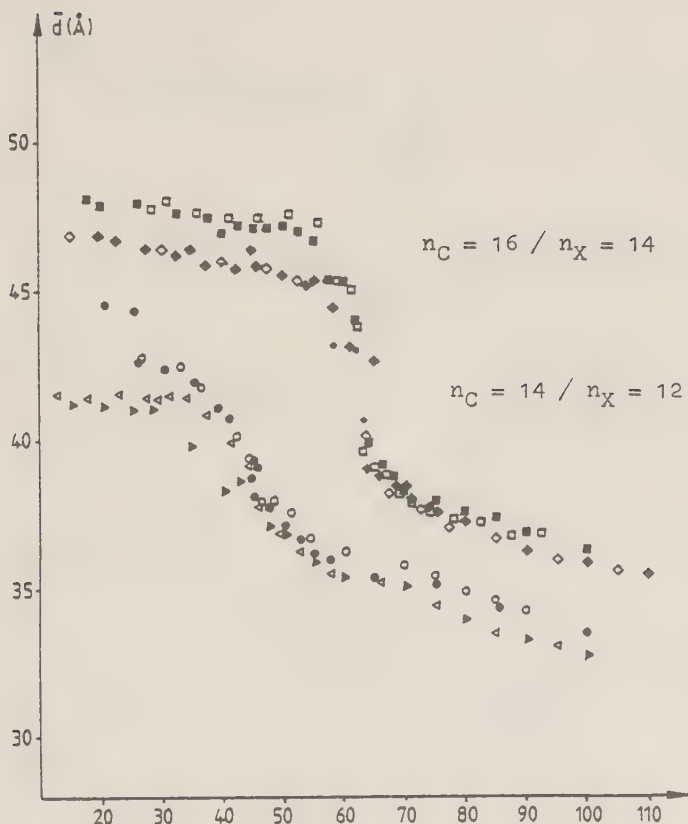


Abb. 37: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n-Alkylammonium-Montmorillonite aus der Gruppe $n_C - n_X = + 2$

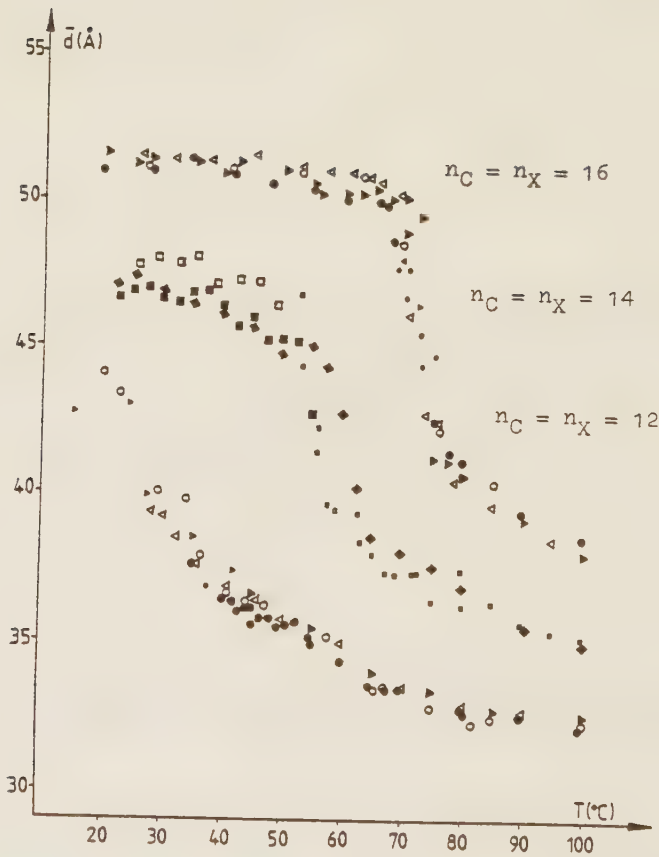


Abb. 38: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n-Alkylammonium-Montmorillonite aus der Gruppe $n_C = n_X$

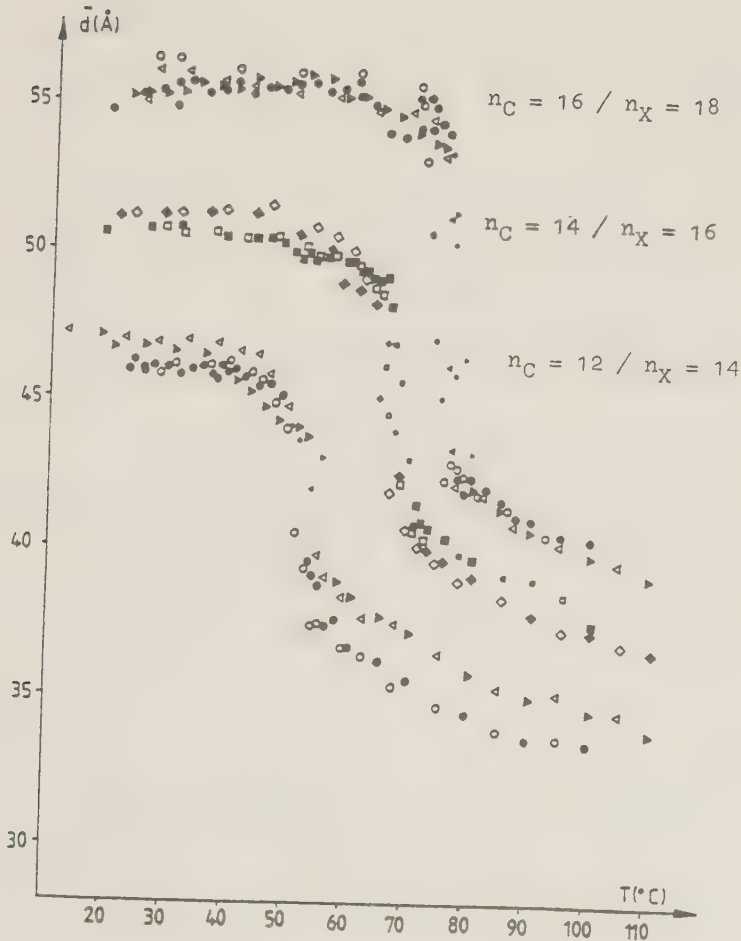


Abb. 39: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n-Alkylammonium-Montmorillonite aus der Gruppe $n_C - n_X = -2$

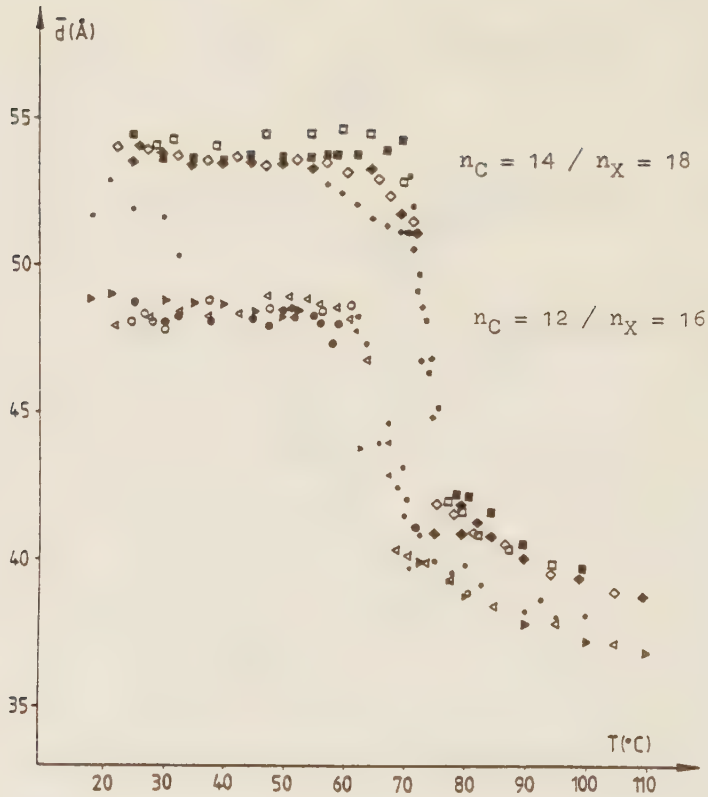


Abb. 40: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der n-Alkylammonium-Montmorillonite aus der Gruppe $n_C - n_X = -4$

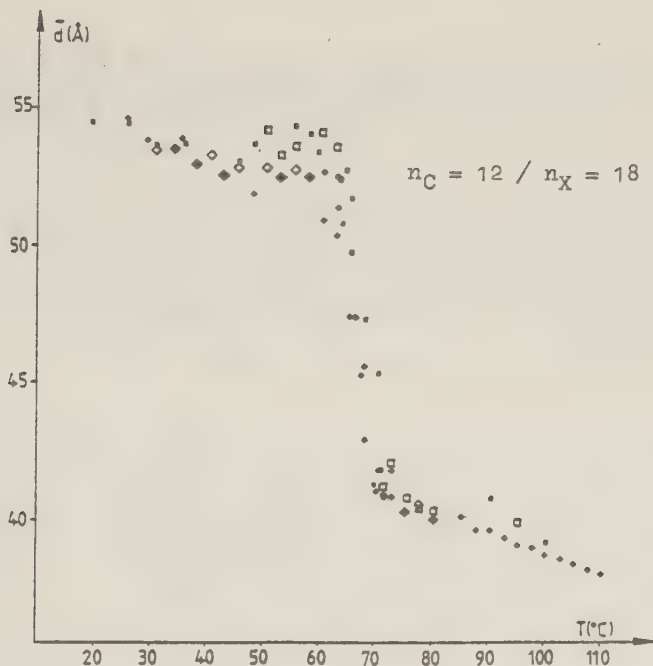


Abb. 41: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes beim Tristearinkomplex von Dodecylammonium-Montmorillonit (Gruppe: $n_C - n_X = -6$)

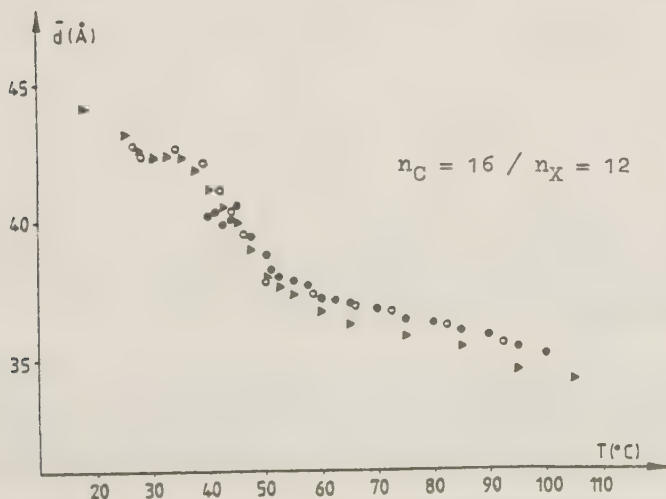


Abb. 42: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes beim Trilaurinkomplex von Hexadecylammonium-Montmorillonit (Gruppe: $n_C - n_X = +4$)

Die Umwandlungstemperaturen steigen mit zunehmender Kettenlänge wieder an, vergleichbar mit dem Anstieg der Schmelzpunkte der Triglyceride. Ein direkter Zusammenhang mit den Schmelzpunkten ist aber nicht herzustellen, da die Umwandlungstemperatur bei ein und demselben Triglycerid mit der Länge des Kations im Komplex stark verändert werden kann. Offensichtlich wirkt sich dabei das Kettenlängenverhältnis und damit die Packungsdichte im Schichtzwischenraum besonders stark aus.

Eine interessante Größe ist die mit der β/α -Umwandlung verbundene Schichtabstandsänderung. Leider ist diese Größe nicht in allen Fällen eindeutig festzulegen. Soweit im Umwandlungsbereich selbst nur eine einzige (001)-Interferenz beobachtbar war, wurde zur Differenzbildung für die Schichtabstände von β_W der niedrigste $d\beta$ -Wert gewählt, bei dem noch mehrere (001)-Interferenzen auftraten und für α_1 der höchste Wert, bei dem wieder mehrere Ordnungen zu finden waren. Die Differenzen werden sowohl mit steigender Kettenlänge im Kation als auch mit steigender Kettenlänge im Triglycerid größer.

Eine Sonderstellung hinsichtlich der Schichtabstände nehmen die Tricaprinkomplexe der n-Alkylammonium-Montmorillonite ein. Die d -Werte sind im Vergleich zu anderen Komplexen auffallend klein (vgl. Tab. 14). Die β/α -Umwandlungen der längerkettigen Triglyceridkomplexe deuten aber an, daß $T_{\beta/\alpha}$ bei den Tricaprinkomplexen unterhalb der Raumtemperatur liegt. Vergleicht man die Schichtabstände der Tricaprinkomplexe mit den $d\alpha_1$ -Werten der übrigen Triglyceridkomplexe, so ergibt sich auch hieraus eindeutig, daß hier bei Raumtemperatur bereits α -Phasen vorliegen.

In Tabelle 13 sind die für die Tricaprinkomplexe gemessenen Schichtabstände mit den $d\alpha_1$ -Werten der übrigen Glyceridkomplexe verglichen. Auch hieraus ergibt sich eindeutig, daß im Falle der Tricaprinkomplexe bei Raumtemperatur bereits α -Phasen vorliegen.

Neben den d -Werten sind in dieser Tabelle auch die β/α -Umwandlungstemperaturen und für die Tricaprinkomplexe extrapolierte Temperaturen angeführt.

Tab. 13: Vergleich der Schichtabstände d_{exp} (Å) der Tricaprinkomplexe mit den d_{α_1} -Werten (Å) der übrigen Triglycidkomplexe; mittlere Umwandlungstemperaturen ($^{\circ}\text{C}$) und - in Klammern - die auf $n_X = 10$ extrapolierten Umwandlungstemperaturen für die Tricaprinkomplexe.

n-Alkylammonium- Montmorillonit	Tricaprin ($n_X = 10$)		Trilaurin ($n_X = 12$)		Trimyristin ($n_X = 14$)		Tripalmitin ($n_X = 16$)		Tristearin ($n_X = 18$)	
mit $n_C =$	d_{exp}	$T_{\beta/\alpha}$	d_{exp}	$T_{\beta/\alpha}$	d_{exp}	$T_{\beta/\alpha}$	d_{exp}	$T_{\beta/\alpha}$	d_{exp}	$T_{\beta/\alpha}$
10	32.3	(-19)	-	-	-	-	-	-	-	-
12	34.3	(- 1)	36.7	32	37.6	51	39.4	66	41.4	65
14	35.9	(+11)	37.2	41	39.5	60	40.2	67	42.2	73
16	36.5	(+20)	37.8	44	40.1	62	42.4	72	43.1	76
18	-	-	38.8	(+45)	-	-	-	-	-	-

Beim Komplex $n_C = 18/n_X = 12$ spricht der Schichtabstand dafür, daß auch hier bei Raumtemperatur bereits eine α -Phase vorliegt. Aufgrund der extrapolierten Umwandlungstemperatur würde man aber hier bereits eine β -Phase erwarten. Bei der vorliegenden großen Kettenlängendifferenz ist die Extrapolation einer Umwandlungstemperatur aber besonders problematisch.

1.4.4. Vergleich der Mono-, Di- und Triglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten

Im großen und ganzen entspricht das Verhalten den bereits beschriebenen Beidellitkomplexen.

Die Schichtabstände in den β -Phasen weisen z.T. erhebliche Unterschiede auf. Dabei sind die Schichtabstände der Monoglyceridkomplexe im allgemeinen erheblich höher als die der Diglycerid- und Triglyceridkomplexe. Di- und Triglyceride sind meist vergleichbar, wobei allerdings die d-Werte der Diglyceride meist etwas höher liegen als die der Triglyceride. Die Unterschiede scheinen mit zunehmender Kettenlänge kleiner zu werden. Dies entspricht den Erwartungen, denn mit steigender Kettenlänge sollte der Einfluß der polaren Reste in zunehmendem Maße überspielt werden.

In Tabelle 14 sind die Schichtabstände bei Raumtemperatur ($d\beta_o$) nebeneinander aufgeführt, unterteilt in Gruppen $n_C - n_X = \pm y$. Spalte 1 gibt die Kettenlängendifferenz y an und Spalte 2 die C-Atomzahlen in den Alkylketten von Kation (n_C) und Glycerid (n_X). In den Spalten 3-5 sind dann die $d\beta_o$ -Werte der Tri-, Di- und Monoglyceride verglichen.

Beim Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der Glyceride ergeben sich vor allem für die α -Phasen und die Umwandlungstemperaturen interessante Aspekte.

Die $d\alpha_1$ -Werte sind bei gegebenem $n_C:n_X$ -Verhältnis meist sehr ähnlich, so daß man annehmen kann, daß für die α -Phasen weitgehend gleiche Verhältnisse herrschen, unabhängig vom Veresterungsgrad am Glycerolrest.

Die Umwandlungstemperaturen und Temperaturintervalle dagegen scheinen davon abhängig zu sein, ob Mono-, Di- oder Triglyceridkomplexe vorliegen. Die Umwandlungstemperaturen steigen im allgemeinen mit zunehmendem Veresterungsgrad.

Tab. 14: Schichtabstände $d\beta_0$ der Glyceridkomplexe von
n-Alkylammonium-Montmorillonit bei Raumtemperatur

System	$d\beta_0$ (Å) bei Komplexen mit				
	n_C	n_X	Triglycerid	Diglycerid	Monoglycerid
$n_C - n_X = -8$	10	18	45.8*	-	47.6*
$n_C - n_X = -6$	10	16	41.1*	42.7*	44.2*
	12	18	54.5	53.2	52.3
$n_C - n_X = -4$	10	14	48.5	45.4	-
	12	16	51.6	49.4	55.1
	14	18	54.4	53.8	53.7
$n_C - n_X = -2$	10	12	42.9	-	-
	12	14	46.7	45.6	-
	14	16	51.1	50.8	55.1
	16	18	55.4	55.4	55.3
$n_C = n_X$	10	10	32.3	-	-
	12	12	43.4	-	-
	14	14	47.4	47.6	-
	16	16	51.6	51.3	55.0
	18	18	55.7	55.5	56.0
$n_C - n_X = +2$	12	10	34.3	-	-
	14	12	44.2	-	-
	16	14	48.4	49.0	-
	18	16	52.6	53.2	54.3
$n_C - n_X = +4$	14	10	35.9	-	-
	16	12	44.8	-	-
	18	14	49.0	51.8	-
	22	18	57.1	57.2	58.2
$n_C - n_X = +6$	16	10	36.5	-	-
	18	12	38.8	-	-
	22	16	55.2	-	56.0
$n_C - n_X = +8$	22	14	50.7	50.9	-
$n_C - n_X = +10$	22	12	39.3	-	-

* Hier konnte nur die (001)-Interferenz ausgewertet werden.

Dabei ist die Differenz zwischen Mono- und Diglyceridkomplexen meist wesentlich größer als die zwischen Di- und Triglyceridkomplexen. Diese Zunahme mit dem Veresterungsgrad ist erstaunlich im Hinblick auf den entgegengesetzten Gang bei den Schmelzpunkten der entsprechenden freien Glyceride. Bei den freien Glyceriden bedeutet die Möglichkeit von zwei Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül eine Erhöhung der Schmelzpunkte. Die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Glycerolrest und Silicatschicht ist offensichtlich weniger günstig, weil die optimale sterische Anordnung für die Betätigung der beiden OH-Brücken nicht zur optimalen Packung der Alkylketten paßt.

Der Hauptgrund für den Gang bei den Umwandlungstemperaturen dürfte daher in der Packungsdichte der Alkylketten im Schichtzwischenraum zu suchen sein. Dies deutet auf die grundsätzliche Verschiedenheit von Phasenumwandlung und Aufschmelzprozeß hin.

Die Unterschiede bei den Umwandlungstemperaturen der Mono-, Di- und Triglyceridkomplexe sind häufig umso größer, je kürzer die Kationkette ist. Auch dies spricht dafür, daß der Ordnungsgrad in den Komplexen von Monoglyceriden zu Triglyceriden zunimmt.

Zur Beurteilung der Unterschiede im temperaturabhängigen Verhalten der verschiedenen Glyceridkomplexe sind die charakteristischen Daten in der Tab. 15 zusammengestellt.

Tab. 15: Vergleich der charakteristischen Daten des temperaturabhängigen Verhaltens der Mono-
Di- und Triglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten

System	n_C	n_X	Glycerid	charakteristische Schichtabstände (Å)					Umwandlungstemp. (°C)	
				d_{β_0}	d_{β_0}	d_{β_0-d}	d_{α_1}	$d_{\beta_0-d\alpha_1}$	$T_{\beta/\alpha}$	$\Delta T_{\beta/\alpha}$
$n_C-n_X=+4$	16	12	Glycerid	-	-	-	-	-	-	-
			Monoglycerid	-	-	-	-	-	-	-
			Diglycerid	-	-	-	-	-	-	-
$n_C-n_X=+2$	16	12	Triglycerid	44.8	42.5	2.3	37.8	4.7	44	36-50
	14	12	Monoglycerid	-	-	-	-	-	-	-
			Diglycerid	-	-	-	-	-	-	-
			Triglycerid	44.2	41.2	3.0	37.2	4.0	41	34-47
	16	14	Monoglycerid	-	-	-	-	-	-	-
			Diglycerid	49.0	47.2	1.8	40.3	6.9	59	55-62
$n_C=n_X$			Triglycerid	48.4	45.4	3.0	40.1	5.3	62	60-64
	12	12	Monoglycerid	-	-	-	-	-	-	-
			Diglycerid	-	-	-	-	-	-	-
			Triglycerid	43.4	39.9	3.5	36.7	3.2	32	25-40
	14	14	Monoglycerid	-	-	-	-	-	-	-
			Diglycerid	47.6	46.2	1.4	39.4	6.8	59	56-62
			Triglycerid	47.4	44.3	3.1	39.5	4.8	60	55-65
	16	16	Monoglycerid	55.0	54.7	0.3	42.6	12.1	70	65-75
			Diglycerid	51.3	50.6	0.7	41.2	9.4	71	68-73
			Triglycerid	51.6	48.5	3.1	42.4	6.1	72	69-76

Tab. 15: Fortsetzung

System	n_C	n_X	Glycerid	$d\beta_0$	$d\beta_w$	$d\beta_w - d\beta_0$	$d\alpha$	$d\beta_w - d\alpha$	$T_{\beta/\alpha}$	Umwandlungstemp. ($^{\circ}\text{C}$) $\Delta T_{\beta/\alpha}$
$n_C - n_X = -2$	12	14	Monoglycerid	—	—	—	—	—	—	—
			Diglycerid	45.6	44.1	1.5	38.0	6.1	57	54-60
			Triglycerid	46.7	44.1	2.6	37.6	6.5	51	48-54
	14	16	Monoglycerid	55.1	54.6	0.5	42.2	12.4	61	59-63
			Diglycerid	50.8	49.0	1.8	40.5	8.5	67	64-70
			Triglycerid	51.1	48.3	2.8	40.2	8.1	67	63-71
	16	18	Monoglycerid	55.3	55.2	0.1	43.5	11.7	67	65-69
			Diglycerid	55.4	55.2	0.2	43.1	12.1	75	71-78
			Triglycerid	55.4	53.4	2.0	43.1	10.3	76	74-78
	12	16	Monoglycerid	55.1	54.1	1.0	41.6	12.5	48	43-59
			Diglycerid	49.4	48.7	0.7	40.0	8.7	62	60-64
			Triglycerid	51.6	48.1	3.5	39.4	8.7	66	59-71
$n_C - n_X = -4$	14	18	Monoglycerid	53.7	53.0	0.7	42.6	7.4	61	59-62
			Diglycerid	53.8	54.2	-0.4	42.5	11.7	71	69-72
			Triglycerid	54.4	51.0	3.4	42.2	8.8	73	70-78
	12	18	Monoglycerid	52.3	49.9	2.4	42.6	7.3	52	49-54
			Diglycerid	53.2	50.4	2.8	41.2	9.2	67	64-70
			Triglycerid	54.5	50.2	4.3	41.4	8.8	65	60-70

Bei den Di- und Triglyceridkomplexen sind die Schichtabstände bei Raumtemperatur und das temperaturabhängige Verhalten weitgehend identisch. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß auch der strukturelle Aufbau im Schichtzwischenraum sehr ähnlich ist.

In den Diglyceriden hat aber der Glycerolrest durch die noch freie, unveresterte OH-Gruppe einen sehr viel ausgeprägteren polaren Charakter und die Möglichkeit zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zu den Silicatschichten. Die Abhebung dieser stark polaren Gruppe von der Silicatschicht in die Schichtzwischenraummitte und damit eine Packung wie sie bei freien kristallinen Diglyceriden vorliegt, ist daher äußerst unwahrscheinlich. Im Schichtzwischenraum muß eine Anordnung der Diglyceridmoleküle in "Haarnadel"-Konformation wesentlich günstiger sein. Aufgrund des ähnlichen Verhaltens kann damit darauf geschlossen werden, daß auch bei Komplexen mit Di- und Triglyceriden eine echte Bilayeranordnung im Schichtzwischenraum vorliegt.

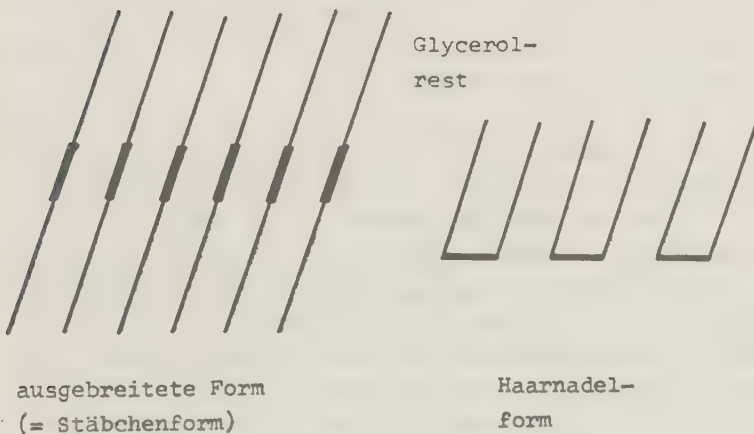


Abb. 43: Anordnungsmöglichkeiten für 1,3-Diglyceride

1.5. Stöchiometrische Betrachtung der Zusammensetzung des Schichtzwischenraums von Triglyceridkomplexen

Diskussion und Strukturvorstellungen basieren bisher vorwiegend auf den Neigungswinkeln, die sich aus den Schichtabstandszunahmen bei Kettenverlängerung ergaben, unter der Annahme von all-anti-Alkylketten. Anstelle von geneigten all-anti-Ketten könnten auch definierte Konformationsfehler oder helicale Strukturen auftreten. Eine Unterscheidung ist auf Grund der Schichtabstände allein nicht möglich. Kink-Konformationen ga_g , wie sie in den Alkanolkomplexen sicher gestellt sind, erscheinen für die Triglyceridkomplexe nicht so wahrscheinlich, weil hier ja jeweils drei lange Fettsäurereste an einem Glycerolrest miteinander gekoppelt sind.

Weitergehende Aussagen wären vielleicht möglich, wenn die Packungsdichte der Glyceridmoleküle in den Komplexen direkt bestimmt werden könnten. Dies ist experimentell aber außerordentlich schwierig, weil bei den Versuchen, die letzten Reste von äußerlich anhaftendem Triglycerid zu entfernen, bereits eine Extraktion aus dem Schichtzwischenraum erfolgen kann (61). Dadurch bleibt die absolute stöchiometrische Zusammensetzung und die Größe der z.T. eingebauten Hohlräume in den Bilayerstrukturen offen.

Flächen- und Volumbetrachtungen sind daher nur unter der Annahme möglich, daß die Packungsdichte der Triglyceridmoleküle in den Komplexen derjenigen in den freien Triglyceriden ähnelt. Diese Annahme scheint zunächst etwas gewagt, da die Ergebnisse auf unterschiedliche Strukturen hinweisen. Monolayerstudien von Triglyceriden, die von der Konformation her sicher einen besseren Vergleich bieten zu den hier vorliegenden Strukturen, zeigen aber, daß der Flächenbedarf pro Fettsäurerest in der all-cis-Konformation durchaus mit dem der freien Triglyceride (Stimmgabel- oder "h"-Form) zu vergleichen ist (219, 220).

1.5.1. Flächenbedarf des Glycerolrestes und Querschnitts- fläche der Fettsäurereste

Der Flächenbedarf des Glycerolrestes $A_{\text{Glyc.}}$ in den vorliegenden Komplexverbindungen dürfte vergleichbar sein mit dem von freiem Glycerin bzw. Glycerinkomplexen der Schichtsilicate. Man erhält $A_{\text{Glyc.}}$ aus dem Molekylvolumen $V_{\text{Glyc.}}$ und der Höhe der Glycerinschichten $d_{\text{Glyc.}}$ nach:

$$A_{\text{Glyc.}} = \frac{V_{\text{Glyc.}} (\text{\AA}^3)}{d_{\text{Glyc.}} (\text{\AA})}.$$

Das Molekylvolumen $V_{\text{Glyc.}}$ ergibt sich aus dem Molvolumen des Glycerins (V_M):

$$V_M = \frac{M_{\text{Glyc.}} (\text{\AA}^3)}{N_A} \text{ und } V_{\text{Glyc.}} = \frac{V_M}{N_A} (\text{\AA}^3).$$

Für die Höhe des Glycerins stehen die Werte der Glycerinkomplexe von Na- und Ca-Beidellit mit 4.2 bzw. 4.4 $\text{\AA}$ zur Verfügung (vgl. S.101) sowie die Höhe einer Glycerin-Monoschicht im Glycerin-Halloysit mit 3.9 $\text{\AA}$ zur Verfügung.

Mit der Molekülmasse $M_{\text{Glyc.}} = 92.1 \text{ g}$ und der Dichte $\rho_4^{20} = 1.2613 \text{ g/cm}^3$ errechnet sich das Molvolumen zu:

$$V_M = \frac{92.1}{1.2613} = 73.02 \text{ cm}^3.$$

Das Molekylvolumen $V_{\text{Glyc.}}$ beträgt dann

$$V_{\text{Glyc.}} = \frac{V_M}{N_A} = \frac{73.02 \cdot 10^{24}}{6.0225 \cdot 10^{23}} (\text{\AA}^3) = 121.2 \text{ \AA}^3.$$

Unter Verwendung der verschiedenen Werte für die Höhe des Glycerins ergibt sich der Flächenbedarf zu:

$$\text{a) } A_{\text{Glyc.}}(\text{Beidellit}) = \frac{121.2}{4.2 \text{ bzw. } 4.4} = 28.86 \text{ bzw. } 27.55 \text{ \AA}^2;$$

$$\text{b) } A_{\text{Glyc.}}(\text{Halloysit}) = \frac{121.2}{3.9} = 31.08 \text{ \AA}^2.$$

Analog läßt sich der Flächenbedarf der drei Esteralkylketten des Triglycerids berechnen. Für die Höhe einer Triglycerid-Monoschicht ergeben sich zwei etwas unterschiedliche Werte (vgl. S.110). Den einen erhält man aus den experimentell gemessenen "long spacings" der reinen Triglyceride zu

$$d_{\text{Glyc.}} = 0.5 \cdot d_{\text{exp}} (\text{\AA}),$$

unter der Voraussetzung, daß die Triglyceride als Bilayer eine Identitätsperiode bilden. Der andere ergibt sich aus den kationenunabhängigen Schichtabständen der Triglyceridkomplexe nach

$$d_{\text{Glyc.}} = 0.5 \cdot (d_{\text{exp}} - 9.3) (\text{\AA}).$$

Dabei werden die Werte aus der Gruppe $n_{\text{C}} - n_{\text{X}} = + 2$ verwendet, weil hier die Höhe des Kations sicher noch geringer ist als die Höhe des Triglyceridmoleküls, der Unterschied aber nicht mehr sehr groß sein kann.

Es werden die bei 20-25°C gemessenen d-Werte der β_0 -Phase verwendet, entsprechend werden für die Dichte die Werte eingesetzt, die mit freien Triglyceriden bei 25°C erhalten werden.

Um einen Hinweis auf die Änderung des Flächenbedarfs beim Übergang in die α -Phase zu erhalten, soll auch hier ein Rechenansatz gemacht werden. Es werden die d-Werte bei α_{W} , also bei 115°C verwendet, weil sie besonders gut die Geradengleichungen erfüllen. Die Schichtabstände stammen hier aus der Gruppe $n_{\text{C}} - n_{\text{X}} = + 6$, denn für diese Gruppe errechnet sich das geringste theoretische Hohlraumvolumen (vgl. S. 167).

In Tab. 16 sind die berechneten Grundflächen und die zur Berechnung eingesetzten Größen der Triglyceride (Dichte, Molekulargewicht und "Molekülhöhe") sowie das Molekülvolumen aufgeführt.

Tab. 16: Grundfläche der drei Fettsäureketten in Triglycerid-Monoschichten

a) in der β -Phase, bei Raumtemperatur

Triglycerid	$\rho_4^{20}(\text{g/cm}^3)$	MG(g)	$v_{\text{Glyc.}}(\text{\AA}^3)$	Höhe einer Triglycerid-monoschicht $d_{\text{Glyc.}}(\text{\AA})$ aus		$A_{\text{Glyc.}}(\text{\AA}^2)$ aus	
				freien Triglyceriden	Triglycerid-komplexen	freien Triglyceriden	Triglycerid-komplexen
Tricaprin	0.9314	554.9	989.24	13.38	15.35	73.93	64.45
Trilaurin	0.9195	639.0	1153.91	15.65	17.45	73.73	66.13
Trimyristin	0.9104	723.2	1319.01	17.85	19.55	73.89	67.47
Tripalmitin	0.9037	807.4	1483.50	20.15	21.60	73.62	68.68
Tristearin	0.8980	891.5	1648.42	22.30	23.70	73.92	69.55
Triarachidin	0.8933	975.6	1813.42	24.65	25.75	73.57	70.42
Tribehenin	0.8889	1059.8	1979.68	26.90	27.85	73.59	71.08

b) in der α -Phase, bei 115°C

Triglycerid	$\rho_4^{20}(\text{g/cm}^3)$	MG(g)	$v_{\text{Glyc.}}(\text{\AA}^3)$	Höhe einer Triglycerid-monoschicht $d_{\text{Glyc.}}(\text{\AA})$		$A_{\text{Glyc.}}(\text{\AA}^2)$
				freien Triglyceriden	Triglycerid-komplexen	
Tricaprin	0.8663	554.9	1063.58	12.80		83.09
Trilaurin	0.8578	639.0	1236.91	14.20		87.11
Trimyristin	0.8490	723.2	1414.41	15.45		91.55
Tripalmitin	0.8442	807.4	1588.06	16.70		95.09
Tristearin	0.8400	891.5	1762.24	17.95		98.17

Sieht man von den kleinen Werten für die Tricaprin- und Trilaurinkomplexe ab, so erscheinen die ermittelten Grundflächen recht vernünftig. Pro Kette erhält man für die Silicatkomplexe 22.5-23.7 $\text{\AA}^2$ für die β -Phase und 30.5 bis 32.7 $\text{\AA}^2$ für die α -Phase. Für die freien Triglyceride ergeben sich 24.6 $\text{\AA}^2$.

Für die n-Alkanolkomplexe der n-Alkylammonium-Schichtsilicate wurden in früheren Untersuchungen experimentelle Werte zwischen 22.9 und 25.2 $\text{\AA}^2$ ermittelt. Dabei lagen Komplexe mit senkrecht stehenden Alkylketten vor. Berücksichtigt man,

daß in den Triglyceridkomplexen die Alkylketten unter ca. $55-56^\circ$ geneigt sind, dann entsprechen die aus diesen Überlegungen abgeleiteten Werte relativ dichten Alkylkettenpackungen von ca. $18.4-19.6 \text{ \AA}^2$. Derart dichte Packungen sind in kristallinen n-Alkylverbindungen experimentell nachgewiesen worden.

Dem Flächenbedarf von gemittelt $69.4 \text{ \AA}^2$ bzw. $73.7 \text{ \AA}^2$ der drei Alkylketten in der β -Phase und $83.1-98.2 \text{ \AA}^2$ in der α -Phase steht eine Grundfläche der Glycerolreste von nur 27.6 bzw. $31.1 \text{ \AA}^2$ zur Verfügung. Dies bedeutet, daß die Atome $\text{O}-\text{C}_1-\text{C}_2$ der Fettsäurereste zumindest teilweise zur Vergrößerung der Grundfläche herangezogen werden müssen. Damit wird aber auch die Extrapolation der Geradengleichungen auf $n_X = 0$ problematisch.

Aus der Tabelle 16 geht aber deutlich hervor, daß ein prinzipieller Unterschied in der Packung von freien Triglyceriden im Schichtzwischenraum von Schichtsilicaten bestehen muß. Während der berechnete Flächenbedarf unter Verwendung der d-Werte der freien Triglyceride von Tri-caprin bis Tribehenin sehr konstant bleibt, erhält man mit den Schichtabständen der Komplexverbindungen deutlich kleinere Flächen, und zwar umso kleinere, je kürzer die Kettenlänge der Fettsäurereste ist. Der berechnete Flächenbedarf würde hier bei Zunahme der Kettenlänge um zwei C-Atome um $0.7-1.9 \text{ \AA}^2$ anwachsen. Bei den Flächenwerten in der α -Phase wäre der Anstieg mit $3.1-4.4 \text{ \AA}^2$ pro zwei C-Atome noch stärker ausgeprägt.

Dies läßt darauf schließen, daß die eingesetzten Dichtewerte nicht mit der Packung im Schichtzwischenraum übereinstimmen. Sie scheinen gerade bei kurzgekettigen Triglyceriden zu groß zu sein, d.h. im Schichtzwischenraum muß eine lockerere Packung vorliegen. Mit steigender Kettenlänge nimmt der so eingeführte Fehler ab, weil durch die zunehmende Van der Waals-Attraktion zwischen den Ketten auch eine zunehmende Annäherung an die Packungsdichte freier Triglyceride erfolgen kann, indem der Einfluß des Glycerolrestes und die Zuordnung zur Silicatschicht in zunehmendem Maße überspielt wird.

1.5.2. Abschätzung der Zusammensetzung der Triglyceridkomplexe

Durch den Vergleich des im Schichtzwischenraum vorhandenen Volumens mit dem Volumenbedarf der eingelagerten n-Alkylverbindungen können Aussagen über die quantitative Zusammensetzung und damit über den Aufbau der Schichtsilicatkomplexe gewonnen werden.

Die Berechnung des Volumens eines Triglyceridmoleküls wurde schon im letzten Abschnitt (1.5.1.) durchgeführt. Wie dort aufgezeigt wurde, sind die Ergebnisse mit einem Fehler behaftet, der umso größer wird, je kürzer die Kettenlänge der Fettsäurereste ist; d.h. die Volumina werden besonders bei kurzkettigen Triglyceriden zu klein berechnet. Sie sollen trotzdem im Rechnungsgang weiterverwendet werden, weil mit zunehmender Kettenlänge der Fehlereinfluß kleiner wird und sich damit ein Trend zum Realwert erkennen läßt.

Das Volumen der Elementarzelle V_{EZ} erhält man aus den kristallographischen Achsen $a = 5.2 \text{ \AA}$ und $b = 9.0 \text{ \AA}$ des verwendeten Beidellits und der bei der Einlagerung festgestellten Schichtabstandserhöhung

$$\Delta d = d_{\text{Komplex}} - d_{\text{Alkylamm.Beid.}} (\text{\AA}).$$

Damit ist $V_{EZ} = a \cdot b \cdot \Delta d = 46.8 \cdot \Delta d (\text{\AA}^3)$.

Die Anzahl von Triglyceridmolekülen pro Elementarzelle (= Si_8O_{20} -Einheit) errechnet sich dann nach

$$Z_{\text{Glyc.}} = \frac{V_{EZ}}{V_{\text{Glyc.}}} = \frac{\Delta d \cdot 46.8}{V_{\text{Glyc.}}}.$$

Da pro Triglyceridmolekül drei Alkylketten zu berücksichtigen sind, und mit der auf eine Elementarzelle entfallende Ladung von $2 \times 0.44 = 0.88$ bei dem hier verwendeten Beidellit kann dann die pro Si_8O_{20} -Einheit vorhandene Anzahl von Alkylketten abgeschätzt werden:

$$Z_{\text{Alk/EZ}} = 3 \cdot Z_{\text{Glyc.}} + 0.88.$$

In Tabelle 17 (Anhang) sind die Berechnungen für die einzelnen Triglyceridkomplexe nach Gruppen zusammengefaßt. Die Tabelle enthält die Werte, die mit den Schichtabständen von β_o und α_w errechnet wurden.

Pro Elementarzelle errechnen sich Alkylkettenkonzentrationen zwischen $Z = 3.69$ und $Z = 4.18$.

Eine unabhängige Abschätzung ergibt sich unter Einbeziehung des Flächenbedarfs von Alkylketten, die unter 55.36° (β_o) bzw. unter 30.8° (α_w) geneigt sind. Geht man vom Flächenbedarf von etwa $22.5 \text{ \AA}^2$ einer Kette in den β_o -Phasen der Alkanolkomplexe aus (das entspricht der maximal möglichen Anzahl von Alkylketten pro Elementarzelle von $Z = 4.16$), so benötigt eine Kette in β_o mindestens $27.35 \text{ \AA}^2$ und in α_w mindestens $43.94 \text{ \AA}^2$.

Nimmt man an, daß die Alkylketten der Kationen den gleichen Flächenbedarf haben wie die Ketten der Fettsäurereste, dann ergeben sich folgende Alkylkettenkonzentrationen für die dicht gepackte Schicht:

$$\text{a) für } \beta_o: Z_{\text{Alk/EZ}} = \frac{46.8 \cdot 2 - 0.88 \cdot 27.35}{27.35} + 0.88 = 3.42;$$

$$\text{b) für } \alpha_w: Z_{\text{Alk/EZ}} = \frac{46.8 \cdot 2 - 0.88 \cdot 43.94}{43.94} + 0.88 = 2.13.$$

Die in Tabelle 17 berechneten Alkylkettenkonzentrationen sind daher wahrscheinlich zu hoch. Bei der Volumenbetrachtung wurde allerdings auch vorausgesetzt, daß das gesamte Volumen der Elementarzelle ausgefüllt ist. Da aber wegen der verschiedenen Längen von Kation und Triglyceridmolekül im allgemeinen mehr oder weniger große Löcher in die Bilayerstrukturen eingebaut sein müssen, ist die so erhaltene Anzahl von Alkylketten auf alle Fälle zu groß. Das einzusetzende Elementarzellenvolumen V_{EZ} muß daher um das Volumen der Hohlräume HV_{EZ} verringert werden.

Der Rechenansatz lautet damit:

$$Z_{\text{Alk/EZ}} = 3 \frac{V_{\text{EZ}} - HV_{\text{EZ}}}{V_{\text{Glyc}}} + 0.88.$$

Im nächsten Abschnitt wird daher versucht, die Hohlraumvolumina in einfacher Näherung abzuschätzen.

1.5.3. Abschätzung des Hohlraumvolumens im Schichtzwischenraum

Durch die z.T. sehr unterscheidlich langen Kationen und Triglyceridmoleküle müssen im Schichtzwischenraum mehr oder weniger große Hohlräume entstehen. Unter Verwendung der experimentellen Ergebnisse und der darauf basierenden Modellvorstellungen soll der prozentuale Anteil der Hohlraumvolumina am Gesamtvolumen des Schichtzwischenraums abgeschätzt werden, und zwar für β_o und α_w .

Es wird vorausgesetzt, daß die Alkylketten in all-anti-Konformation vorliegen und zwar unter einem Winkel geneigt, der dem experimentell ermittelten Inkrement der Schichtabstandszunahme bei Kettenverlängerung entspricht. Die N-Atome der n-Alkylammoniumkationen sollen mit 0.3 Å in die Van der Waals-Dicke der Silicatschicht eintauchen.

Die Höhe des Glycerolrestes wird mit 3.15 Å angenommen (vgl. S. 174), die O-C₁-Bindung sei unter 20° zur Silicatschichtebene geneigt und die C₁-C₂-Bindung soll senkrecht stehen. Damit kann man die Höhen abschätzen, die von Kationen (d_K) und Triglyceridmolekülen (d_{TG}) im Schichtzwischenraum eingenommen werden:

$$d_K = \sin \alpha [(n_C - 1) \cdot 1.265 + 1.204] - 0.3 \text{ (Å)};$$

$$d_{TG} = \sin \alpha [(n_C - 2) \cdot 1.265 + 1.54] + 3.15 + 1.43 \sin 20^\circ \text{ (Å)}.$$

Für die Berechnung des maximalen Hohlraumvolumens wird weiterhin angenommen, daß der Schichtabstand durch die Bilayerdicke der längeren Moleküle im Schichtzwischenraum bestimmt wird und daß eine im Schichtzwischenraum senkrecht stehende Kette eine Grundfläche von $22.5 \text{ \AA}^2$ benötigen würde. Das maximale Volumen des Schichtzwischenraums einer Elementarzelle erhält man dann, je nachdem ob Kation oder Triglyceridmolekül länger ist, mit

$$V_{EZ(K)} = 2 d_K \cdot 46.8 (\text{\AA}^3) \\ \text{bzw. } V_{EZ(TG)} = 2 d_{TG} \cdot 46.8 (\text{\AA}^3).$$

Das pro Elementarzelle entstehende Hohlraumvolumen HV_{EZ} muß ebenfalls gesondert berechnet werden:

a) für längere Kationen

$$HV_{EZ(K)} = \left[46.8 - \frac{0.44 \cdot 22.5}{\sin \alpha} \right] \cdot 2 (d_K - d_{TG}) (\text{\AA}^3);$$

b) für längere Triglyceridmoleküle

$$HV_{EZ(TG)} = \frac{0.44 \cdot 22.5}{\sin \alpha} \cdot 2 (d_{TG} - d_K) (\text{\AA}^3).$$

Die Größe 0.44 ist die Schichtladung des Beidellits, die angibt wieviele Kationen pro Elementarzelle vorhanden sind.

Mit $100 \cdot HV_{EZ}/V_{EZ}$ erhält man schließlich den prozentualen Anteil der Hohlräume am Gesamtvolumen der Elementarzelle, der unter diesen Annahmen maximal möglich ist ($HV_{\max.}$ in %).

Bei der bisherigen Betrachtung wurde aber nicht berücksichtigt, daß bei sehr unterschiedlichen Kettenlängen Verzahnungen in der Schichtzwischenraummitte oder auch Konformationsfehler möglich sind. Es empfiehlt sich daher die Berechnungen anhand der experimentell gemessenen Schichtabstände zu korrigieren. Das Gesamtvolumen der Elementarzelle ergibt sich danach zu $V_{EZ(\text{exp})} = (d_{\text{exp}} - 12.3) \cdot 46.8 (\text{\AA}^3)$. Damit erhält man im allgemeinen kleinere Elementarzellenvolumina; die Differenz zu den rein theoretisch berechneten

Volumina muß wohl auf Kosten der Hohlräume gehen, sie wird daher einfach vom berechneten HV_{EZ} subtrahiert.

Die so unter Verwendung der experimentellen Daten erhaltenen Hohlraumvolumina $HV_{exp.}$ (in %) bestätigen die bisherigen Modellvorstellungen, denn wie erwartet erhält man für die bei β_o für die Gruppen $n_C - n_X = + 2$ und $n_C - n_X = + 4$ die geringsten Hohlräume.

Für α_ω scheint die dichteste Packung im Fall $n_C - n_X = + 6$ vorzuliegen.

In Tabelle 18 (Anhang) sind die so erhaltenen prozentualen Anteile der Hohlräume am Gesamtvolumen der Elementarzellen für β_o und α_ω zusammengestellt.

Die so korrigierten Alkylkettenkonzentrationen $Z_{Alk/EZ}$ (korr.) sind in der Tabelle 17 mit aufgeführt. Die Werte liegen jetzt zwischen $Z = 3.17$ und $Z = 4.05$.

Die Tabelle zeigt für β_o einen Anstieg der Alkylkettenkonzentration von $n_C - n_X = - 14$ bis $n_C - n_X = + 2$ von $Z = 3.48$ auf den Maximalwert $Z = 4.05$; anschließend nimmt die Alkylkettenkonzentration bis $n_C - n_X = + 14$ auf den kleinsten Wert von $Z = 3.17$ ab. Bis auf wenige Ausnahmen ist Z in den einzelnen Gruppen ($n_C - n_X = \pm y$) umso kleiner, je länger die Alkylketten sind.

Die großen Z -Werte bei kurzkettigen Triglyceriden resultieren sicherlich aus dem "Dichtefehler", d.h. durch die Verwendung der Dichte freier Triglyceride zur Berechnung der Stöchiometrie im Schichtzwischenraum. Gerade bei kurzkettigen Triglyceriden muß diese eingesetzte Dichte zu groß sein. Offensichtlich wirkt sich der Glycerolrest bei der all-cis-Konformation einer Triglyceridmonolayer stärker auf die Dichte aus als in der all-trans-Konformation, die in der Stimmgabelform der freien Triglyceride vorliegt. Natürlich wird dieser Einfluß mit zunehmender Kettenlänge immer mehr unterdrückt, so daß bei genügend langen Ketten die Dichte beider Formen tatsächlich vergleichbar werden sollte.

Die häufige Zunahme von Z bei gleichbleibendem Triglycerid in der ersten Tabellenhälfte muß durch die Kationen bedingt sein, deren Länge in gleicher Richtung ebenfalls zunimmt. Dies kann entweder in einer abweichenden Anordnung der Kationen begründet sein und damit in einer fehlerhaften Abschätzung des Hohlraumvolumens durch unzureichende Annahmen, oder in dem zur Berechnung des Elementarzellenvolumens eingesetzten d -Wert der n -Alkylammonium-Beidellite $d(U_C)$. In der Berechnung ist damit ja unwillkürlich vorausgesetzt, daß der Schichtzwischenraum in jedem n -Alkylammonium-Beidellit unabhängig von der Kettenlänge des Kations dicht mit flachliegenden Alkylketten ausgefüllt ist. Dies ist sicher nicht der Fall; daher sind auch die berechneten Hohlräume immer um einen mehr oder weniger großen Betrag zu klein.

Schwer verständlich bleibt zunächst die starke Abnahme von Z in der zweiten Hälfte der Tabelle. In dieser Richtung werden die Triglyceride zunehmend kürzer. Man würde also annehmen, daß wegen des "Dichtefehlers" zu große Werte berechnet werden.

Von $n_C - n_X = + 6$ bis $n_C - n_X = + 14$ nimmt Z bei gleichbleibendem Triglycerid mit steigender Kettenlänge des Kations stark ab, ebenso bei gleichem Kation mit kürzer werdenden Triglyceriden. Der Grund scheint daher in der Kettenlängendifferenz zu liegen, die in dieser Richtung stark ansteigt. Möglicherweise wurde hier das Hohlraumvolumen zu klein angesetzt. Die Differenz zwischen theoretisch berechnetem Elementarzellenvolumen und dem aus den experimentell bestimmten d -Werten muß nicht immer voll einem zu großen theoretisch berechneten Hohlraumvolumen zugeschrieben werden. Gerade bei sehr langen Kationen können grundsätzliche strukturelle Unterschiede für die Differenzen verantwortlich sein.

Bei α_{ω} ergab die Abschätzung der Kettenlängenverhältnisse, daß unter Verwendung der Schichtabstände der Gruppe $n_C - n_X = + 6$ zur Berechnung der Molekülvolumina der geringste Fehler entstehen sollte: es sind daher keine Berechnungen für Triarachidin und Tribehenin möglich.

Trotzdem ist auch hier ein klarer Trend zu erkennen: Z nimmt von $n_C - n_X = - 10$ bis $n_C - n_X = + 6$ deutlich zu und anschließend bis $n_C - n_X = + 14$ wieder ganz leicht ab. Auch hier ist Z bei langen Triglyceridketten klein und bei kurzen Ketten groß. Im Gegensatz zu den β_o -Werten bleibt Z hier im unteren Tabellenteil relativ hoch, was für die kurzen Triglyceridketten eigentlich auch zu erwarten war.

1.6. Zusammenfassende Diskussion der Schichtabstände und Kettenlängendifferenzen

Die Untersuchungen an den Triglyceridkomplexen von n-Alkylammonium-Beidelliten ergeben eindeutig, daß in jedem Fall die Fettsäureketten der Triglyceride in bimolekularer Anordnung im Schichtzwischenraum vorliegen. Sicher ist auch das Inkrement der Schichtabstandszunahme bei Kettenverlängerung um zwei CH_2 -Gruppen von $4.16 \text{ \AA}$ in den einzelnen Systemen $n_{\text{C}} - n_{\text{X}} = \pm y$, allerdings nur für den experimentell belegten Bereich (zwischen $n_{\text{X}} = 10$ und $n_{\text{X}} = 22$).

Das Inkrement läßt prinzipiell zwei unterschiedliche, hoch geordnete strukturelle Kettenanordnungen zu:

- a) unter $55\text{--}56^\circ$ geneigte Ketten in all-anti-Konformation;
- b) senkrecht stehende Alkylketten in 6_1 -helicaler Konformation.

Aus sterischen und energetischen Gründen muß die geneigte all-anti-Kette begünstigt sein. Auch im Vergleich zu den Strukturen freier Triglyceride (203, 205-207) ist diese Anordnung die wahrscheinlichere. Im Gegensatz zu den freien Triglyceriden sollten im Schichtzwischenraum aber Bilayer aus all-cis-Triglyceriden vorliegen, da der polare Glycerolrest mit der Silicatschicht in Wechselwirkung tritt. Darauf deuten auch die Restwerte für Glycerol hin, die mit der Extrapolation auf $n_{\text{X}} = 0$ erhalten wurden. Sie sind bis auf wenige Extremfälle (große Kettenlängendifferenzen) für nur einen Glycerolrest zu groß; eine Anordnung der Triglyceride im Schichtzwischenraum in "Stimmgabelkonformation" wie sie bei den freien Triglyceriden vorliegt, kann daher ausgeschlossen werden.

Bei der Ermittlung der Dicke der Glycerolreste ist die Extrapolation auf $n_{\text{X}} = 0$ in allen Fällen problematisch, da die berechnete Kettenneigung nur für den oberen Kettenteil, ab dem 10. C-Atom experimentell gesichert ist. Die bei der Extrapolation implizierte Voraussetzung, daß die gesamte

Alkylkette gleichartig geneigt ist, ist daher keineswegs sicher. Im Bereich von C_1 bis C_{10} der Alkylketten wären prinzipiell auch Konformationsfehler bzw. andere Neigungswinkel möglich.

Um diese Unsicherheiten auszuschließen, läge es nahe, die Untersuchungsserien mit kurzkettigen Triglyceriden bis hin zum Triacetin ($n_X = 1$) zu vervollständigen. Intercalationskomplexe mit derart kurzkettigen Alkylverbindungen können aber nicht mehr mit den Komplexen der längerkettigen Homologen verglichen werden, da sie wegen der mangelnden Van der Waals-Wechselwirkungen keine so hoch geordneten Strukturen mehr bilden.

Da die experimentellen Ergebnisse keine eindeutigen Aussagen über die gesamte Struktur im Schichtzwischenraum zulassen, ist man von vornherein auf Annahmen angewiesen.

Aus den bekannten Strukturen freier Triglyceride (β -Tri-laurin und β -Tricaprin) geht hervor, daß in diesen Fällen die Ketten der Fettsäurereste über die gesamte Länge hinweg in all-anti-Konformation vorliegen. Aus diesem Grund und weil die Annahme völlig gestreckter Alkylketten die einfachste willkürliche Voraussetzung darstellt, scheint im derzeitigen Stadium die Extrapolation auf $n_X = 0$ das sinnvollste Hilfsmittel zu sein, sich ein modellhaftes Strukturbild zu verschaffen.

Die Betrachtung der einzelnen Systeme $n_C - n_X = \pm y$ ergab, daß im Falle $n_C - n_X = +4$ (S. 113-16) die Gesamtlängen von Kation und Triglyceridmolekül am ähnlichsten sein sollten. Die extrapolierten Werte (über $2 n_X$, $n_C + n_X$ und $2 n_C$) zeigen an, daß aber das Kation hier bereits etwas länger sein muß als das Triglyceridmolekül (S. 116). Da unter diesen Umständen eine Verzahnung der überstehenden Kationkettenteile in der Schichtzwischenraummitte besonders wahrscheinlich ist, sollten übereinanderliegende Kation- und Triglyceridketten schichtabstandsbestimmend sein. Die Extrapolation über $n_C + n_X$ sollte daher nach Abzug der Van der Waals-Dicke der Silicatschicht ($9.3 \text{ \AA}$) und des Van der Waals-Abstands der Methylend-

gruppen in der Bilayermitte (ca. $3.0 \text{ \AA}$) die Höhe eines Glycerolrestes ziemlich exakt wiedergeben. Mit $b(n_C+n_X) = 15.45 \text{ \AA}$ bleiben damit $3.15 \text{ \AA}$ für den Glycerolrest übrig.

Es ist anzunehmen, daß die C-Atome des Glycerolrestes in einer Ebene parallel zur Silicatschicht liegen. Unter dieser Voraussetzung können die C-O -Bindungen des Glycerolrestes nur unter 55° zu dieser Ebene geneigt sein. Dafür gibt es allerdings zwei Möglichkeiten:

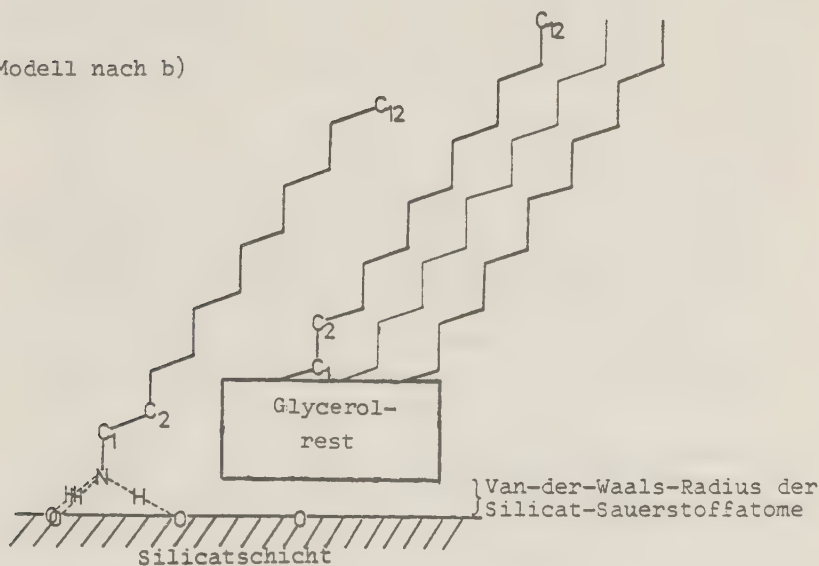
- a) Die C-O -Bindungen können zur Silicatschicht hin orientiert sein; damit können die Sauerstoffatome unmittelbar auf der Silicatschicht aufliegen und in maximale Wechselwirkung mit ihr treten. Der Glycerolrest dürfte dann aber kaum mehr zur Schichthöhe beitragen. Die experimentell ermittelten Schichtabstände können dann mit geeigneten all-anti-Ketten allein nicht mehr erklärt werden; die ersten C-Atome der Fettsäurereste müßten dann etwas steiler stehen.
- b) Die C-O -Bindungen können zur Schichtzwischenraummitte hin orientiert sein. Die C-Atome wären dann prinzipiell etwas weiter von der Oberfläche der Silicatschicht entfernt. Als Wechselwirkungspartner mit der Silicatmatrix kämen dann vor allem die Carboxyl-Sauerstoffatome in Frage. Mit einem Van der Waals-Radius von $2.0 \text{ \AA}$ für die Glycerin-Methylengruppen ergäbe sich für die Höhe des Glycerolrestes mit $2.0 + 1.43 \sin 55^\circ = 3.17 \text{ \AA}$ ein Wert, der sich unmittelbar mit dem extrapolierten Wert vergleichen läßt. Die Wechselwirkung mit den Siloxan-Sauerstoffatomen der Silicatschicht sollte aber hier schwächer sein.

Wenn sich der Neigungswinkel von 55° die gesamte Fettsäurekette bei flachliegendem Glycerolrest erstrecken soll, dann muß die O-C₁ -Bindung (= O-CO-) mit der Silicatschichtebene einen Winkel von 20° bilden. Der Beitrag dieser Bindungen könnte ausreichen, um die kleine Grundfläche des Glycerolrestes so zu vergrößern, daß er dem Flächenbedarf der drei

geneigten Fettsäurealkylketten gleichkommt. Die Packung dieser Ketten müßte dann sehr dicht sein.

Im Falle a) müßte man dagegen mit einer erheblich stärkeren Grundflächenvergrößerung und damit mit einer lockereren Packung der Alkylketten rechnen.

Modell nach b)



Im Modell nach a) würden die Glycerolreste nicht mehr zur Schichtdicke beitragen. Zur Deutung der experimentellen Meßwerte müßte angenommen werden, daß die ersten C-Atome der Fettsäureketten steiler zur Silicatschicht orientiert sind.

Welche der beiden Anordnungsmöglichkeiten der Glycerolreste bzw. ob überhaupt eine der beiden Möglichkeiten zutrifft kann aufgrund der experimentellen Daten natürlich nicht entschieden werden. Bessere Aussagen könnten eventuell unter Verwendung deuterierter Glycerolreste mit Neutronenbeugung getroffen werden.

Obwohl strukturelle Feinheiten auf diese Weise nicht aufgeklärt werden können, lassen die Ergebnisse Schlußfolgerungen zu auf strukturelle Veränderungen durch unterschiedliche Kettenlängendifferenzen zwischen Kation und Triglycerid:

1. In den Systemen $n_C - n_X = + 2$ und $n_C - n_X = + 4$ sind die Kettenlängendifferenzen minimal; in diesen Fällen sollten auch an den Kettenenden besonders dichte Packungen vorliegen. Bei $n_C - n_X = + 2$ sind die Kationen noch etwas kürzer als die Triglyceridmoleküle, bei $n_C - n_X = + 4$ sind sie schon etwas länger. Da die Kationketten im Schichtzwischenraum weniger häufig sind als die Fettsäureketten, wäre bei längeren Kationketten eine Verzahnung in der Bilayermitte besonders günstig.
2. In den Systemen $n_C - n_X = + 6$ und $n_C - n_X = 8$ sind die Kationen noch um zusätzlich 2 bzw. 4 C-Atome länger als die Triglyceridmoleküle. Die Ergebnisse weisen hier auf eine starke Verzahnung in der Bilayermitte hin.
3. Bei noch längeren Kationketten ($n_C - n_X = + 10, + 12$ und $+ 14$) legen sich die überstehenden Kettenteile wahrscheinlich flach auf die Methyldengruppen der Triglyceridschichten in der Zwischenraummitte. Dadurch können Hohlräume vermieden werden, die bei so langen Kationketten auch bei Verzahnung gebildet werden müßten.
4. Sind die Kationen kürzer als die Triglyceridketten, dann stellt man zunächst (bis $n_C - n_X = - 2$) nur geringfügig niedrigere Schichtabstände fest, die noch auf Verzahnungseffekten beruhen könnten. Ab $n_C - n_X = - 4$ und $n_C - n_X = - 6$ werden die Kettenlängendifferenzen dann so groß, daß eine Verkürzung der Alkylketten der

Triglyceride durch Kinkenbildung günstiger wird. Trotz dieser Verkürzung der längeren Fettsäureketten müssen aber noch erhebliche Hohlräume in den Strukturen eingebaut sein.

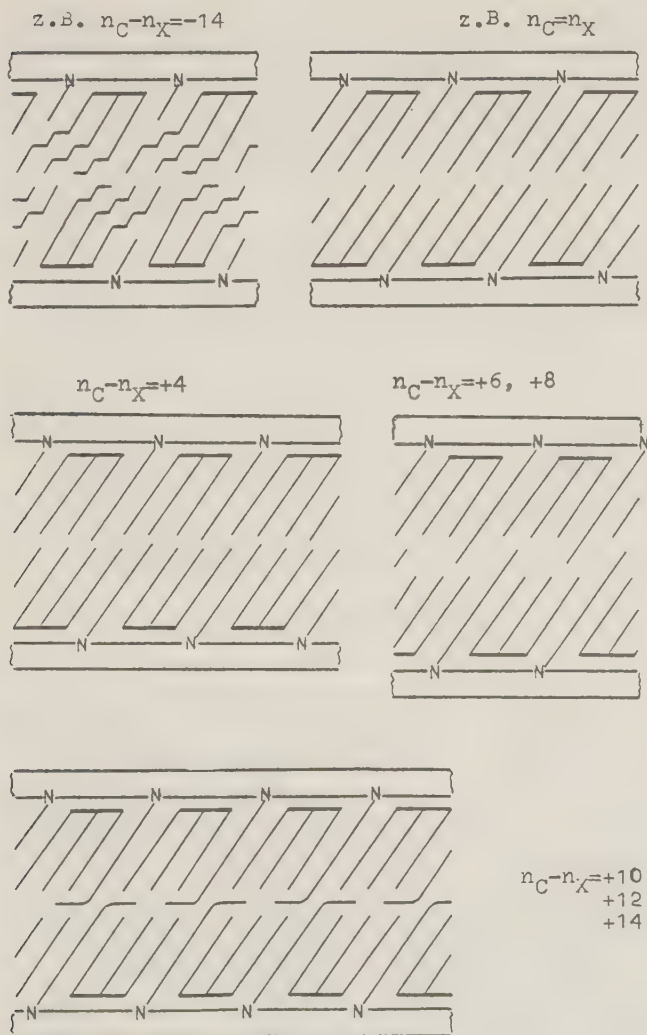


Abb. 45: Modell für die Anordnung der Alkylketten in den β -Phasen der Triglyceridkomplexe bei verschiedenen Kettenlängenverhältnissen

1.7. "Tieftemperaturphasen" mit niedrigen Schichtabständen

Wie bereits erwähnt (S. 77), treten bei sehr großen Differenzen in den Alkylkettenlängen von Kation und Triglyceridmolekül häufig bei niedriger Temperatur zwei Intercalationsphasen nebeneinander auf. Die eine davon entspricht der normalen β -Phase; sie wurde bereits besprochen. Die andere zeigt Schichtabstände, die in der Nähe der entsprechenden α -Phasenwerte (bei sehr langen Kationen und kurzen Triglyceriden) oder deutlich darunter liegen (meist kurze Kationen und lange Triglyceride). Eine weitere Sonderstellung nehmen Komplexe ein mit allgemein kurzen Ketten, und zwar hauptsächlich mit den Kationen C_8 und C_{10} oder mit Tricaprin (für Octyl- bis Octadecylammonium-Beidellit). Diese Komplexe bilden zwar eine β -Phase aus; die d-Werte der β -Phase sind aber deutlich niedriger als sie entsprechend der höheren Homologen sein sollten. Diese Sonderfälle mit deutlich zu niedrigen β -Schichtabständen wurden in den Geradengleichungen (S. 98 und Anhang Tab. 8) nicht mitberücksichtigt.

Die Sonderstellung der Tricaprinkomplexe könnte mit der kurzen Caprinkette zusammenhängen. Bereits bei der Beschreibung der entsprechenden n-Alkylammonium-Montmorillonit-Komplexe wurde die Vermutung ausgesprochen, daß Tricaprinkomplexe bereits bei Raumtemperatur α -Phasen ausbilden, weil die Umwandlungstemperatur $T_{\beta/\alpha}$ hier unterhalb der Raumtemperatur liegt. Die d-Werte der Tricaprin-Montmorillonit-Komplexe unterstützen diese Vermutung. In den analogen Beidellit-Komplexen wird dagegen eindeutig ein höherer Schichtabstand erreicht, allerdings mit etwas zu niedrigen d-Werten für die normale β -Phase. Da sich bei kurz-kettigen Komplexen die Umwandlung in die α -Phase über einen besonders breiten Temperaturbereich hinzieht, wäre es möglich, daß bei Raumtemperatur bereits ein d-Wert aus der Umwandlungsphase gemessen wird.

Um weitere Informationen hierzu zu erhalten wurden entsprechende Präparate mehrere Tage bei 0°C aufbewahrt und dann unter Verwendung eines Kryostaten bei einer Temperatur von 0-5°C röntgenographisch vermessen. Es sollten sich dann gerade für die Komplexe mit allgemein kurzen Ketten im Schichtzwischenraum deutlich höhere d-Werte ergeben, die sich mit den β_0 -Schichtabständen der höheren Homologen vergleichen lassen. Im Gegensatz zu den Erwartungen wurden nach der Kühlung aber statt größerer d-Werte erheblich kleinere festgestellt.

In den Tabellen 19 und 20 sind diese niedrigeren d-Werte bei 0°C und Raumtemperatur zusammengestellt. Es handelt sich hierbei um alle die Werte, die in Tabelle 7 (S. 93) mit * gekennzeichnet sind oder in der zweiten Zeile aufgeführt sind.

Tabelle 19 enthält die zu niedrigen β -Phasen-Schichtabstände der Komplexe mit besonders kurzen Kationen und Triglyceriden im Vergleich zu den d-Werten, die sie entsprechend der höheren Homologen haben sollten.

In Tabelle 20 sind die d-Werte der zweiten, niedrigeren Tieftemperaturphase zusammengestellt.

Zu niedrige β -Phasenwerte treten prinzipiell dann auf, wenn das Kation sehr kurz ist (8-10 C-Atome) und die Ketten der Triglyceride nicht mehr als 16-18 C-Atome enthalten. Mit längeren Kationen werden für β_0 bis β_ω meist noch die "richtigen" β -Phasenwerte erhalten; erst beim Abkühlen auf 0°C sind die Schichtabstände um ca. 1-5 Å zu klein. Manchmal werden die "richtigen" d-Werte nur bei β_0 festgestellt. Wenn bei Octylammonium-Beidellit die Ketten der Triglyceride nicht mehr als 16 C-Atome enthalten und bei Decylammonium-Beidellit nicht mehr und nicht weniger als 14-16 C-Atome, dann werden bei 0°C überhaupt keine d-Werte mehr gefunden, die einer β -Phase zugeschrieben werden können. Für diese Systeme ist die Differenz zwischen experimentellen und theoretischen Schichtabständen im allgemeinen umso größer, je kürzer die Alkylketten sind.

Tab. 19: Zu niedrige β -Phasen-Schichtabstände ($d_{\text{exp.}}$) der Komplexe mit besonders kurzen Kationen und Triglyceriden im Vergleich zu den d -Werten ($d_{\text{theor.}}$), die sie entsprechend der höheren Homologen haben sollten. Die Differenzen $d_{\text{theor.}} - d_{\text{exp.}} = \Delta d$ sind jeweils mit angegeben.

System	n_C	n_X	$d_{O^+C} (\text{\AA})$		Δd	$d_{\beta_O} (\text{\AA})$		Δd	$d_{\beta_W} (\text{\AA})$		Δd
			$d_{\text{exp.}}$	$d_{\text{theor.}}$		$d_{\text{exp.}}$	$d_{\text{theor.}}$		$d_{\text{exp.}}$	$d_{\text{theor.}}$	
$n_C - n_X = -10$	8	18	49.1	51.1	2.0	*	*		*		
	8	16	*			43.9	47.1	3.2	44.3	47.5	3.2
	10	18	49.6	51.2	1.6	*			*		
$n_C - n_X = -6$	8	14	*			40.4	44.3	3.9	40.0	44.5	4.5
	10	16	*			45.2	48.4	3.2	44.4	48.7	4.3
	12	18	49.9	51.7	1.8	*			*		
$n_C - n_X = -4$	8	12	*			38.8	40.2	1.4	37.9	40.6	2.7
	10	14	*			*			42.9	44.8	1.9
	12	16	45.0	49.0	4.0	*			*		
$n_C - n_X = -2$	8	10	*			33.3	38.2	4.9	32.7	38.6	5.9
	10	12	41.2	43.5	2.3	*			41.2	42.8	1.6
	12	14	45.1	47.7	2.6	*			*		
$n_C = n_X$	10	10	34.6	39.4	4.8	35.8	38.5	2.7	34.2	38.6	4.4
	12	12	42.5	43.5	1.0	*			*		
	14	14	46.6	47.6	1.0	*			*		
$n_C - n_X = +2$	12	10	37.8	39.6	1.8	37.4	40.0	2.6	36.7	40.0	3.3
	14	12	42.7	43.7	1.0	*			42.7	44.1	1.4
	16	14	46.6	47.8	1.2	*			*		

Tab. 19: Fortsetzung

System	n_C	n_X	$d_{0^\circ C} (\text{\AA})$		Δd	$d\beta_O (\text{\AA})$		Δd	$d\beta_W (\text{\AA})$		Δd
			$d_{exp.}$	$d_{theor.}$		$d_{exp.}$	$d_{theor.}$		$d_{exp.}$	$d_{theor.}$	
$n_C-n_X=+4$	14	10	38.8	40.6	1.8	*	*		39.4	40.3	0.9
	16	12	43.7	44.7	1.0	*	*		*		
	18	14	47.6	48.8	1.2	*	*		*		
$n_C-n_X=+6$	16	10	40.3	43.4	3.1	*	*		40.8	42.2	1.4
	18	12	46.5	47.6	3.1	*	*		45.6	46.4	0.8
	18	10	40.2	44.5	4.3	42.5	44.3	1.8	41.3	43.8	2.5
$n_C-n_X=+10$	20	12	47.8	48.7	0.9	*	*		*		
	20	10	40.2**	44.4	4.2	*	*		*		
	22	12	42.7**	48.6	5.9	*	*		*		
$n_C-n_X=+12$	24	14	43.7**	52.8	9.1	*	*		*		
	22	10	41.5**	44.9	3.4	*	*		*		
	24	12	44.8**	49.0	4.2	*	*		*		
$n_C-n_X=+14$	24	10	41.6**	45.2	3.6	*	*		*		

* Hier wurden für β_O und β_W keine zu niedrigen d-werte gefunden; bei $0^\circ C$ werden nur d-Werte festgestellt, die nicht zur β -Phase gehören können.

** Die d-Werte bei $0^\circ C$ sind hier prinzipiell viel niedriger als die bei β_O . Aus den Komplexen mit längerketigen Triglyceriden ($n_C-n_X=+4$ und $n_C-n_X=+6$) wird geschlossen, daß die theoretischen d-Werte in der Nähe der β_O -Schichtabstände liegen sollten. Diese experimentellen $d\beta_O$ -Werte werden daher zum Vergleich herangezogen.

Die geringsten Abweichungen treten in den Systemen $n_C - n_X = + 2$ und $n_C - n_X = + 4$ auf. Die Packung im Schichtzwischenraum sollte hier auch besonders dicht sein und besonders geringe Fehlstellen aufweisen (Hohlräume, Verzahnungen, Konformationsisomere).

Für $n_C \gg n_X$ ist diese Sonderstellung weniger ausgeprägt. So werden z.B. mit Triarachidin und Tribehenin selbst für Octyl- und Decylammonium-Beidellit jeweils noch die "richtigen" d-Werte erhalten. Offensichtlich kann bei genügend langen Triglyceriden die günstige 55° -Struktur selbst noch bei sehr kurzen Kationen stabilisiert werden. Mit kürzeren Triglyceriden ist dies nicht möglich: die Van der Waals-Wechselwirkung zwischen den Ketten reicht nicht mehr aus, um die Struktur gegenüber den einzubauenden Hohlräumen aufrechtzuerhalten. Sind beide - Kation und Triglycerid - sehr kurz, so wird auch dann ein zu niedriger β -Phasenwert festgestellt, wenn im Schichtzwischenraum nur minimale Hohlräume entstehen. Dies muß auf den stärkeren Einfluß der Glycerolgruppe bei kurzen Alkylketten auf die Packungsdichte zurückgeführt werden.

Die verkürzten Schichtabstände (bei allgemein kurzen Alkylketten) sind wahrscheinlich auf stärkere laterale Expansion zurückzuführen. Man könnte zwar auch hier eine stärkere Verzahnung in der Schichtzwischenraummitte und eine Verkürzung der längeren Ketten durch Konformationsfehler annehmen. Beide Annahmen widersprechen aber der Erfahrung mit einfachen Alkylverbindungen.

Für die Struktur der Triglycerid-Intercalationskomplexe kann man vier wichtige Wechselwirkungsgrößen herausstellen:

1. die Anhebung der potentiellen Energie durch die Schichtabstandserhöhung bei der Komplexbildung oder einer Phasenumwandlung bei einer Komplexverbindung;
2. die polaren Wechselwirkungen zwischen Silicatschicht und polarer Kopfgruppe der Gastkomponente;
3. die Van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der Gastkomponente, wenn sie infolge der Matrixeffekte der

Wirtsgitterschichten geordnete Strukturen ausbilden;

4. Van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten von Kation und Glycerid.

Es ist klar, daß bei kurzkettigen Triglyceriden die Faktoren 1 und 2 besonders wichtig sind und daß diese Faktoren mit steigender Alkylkettenlänge zurücktreten.

In den Systemen $n_C - n_X = + 10, + 12$ und $+ 14$ wird eine normale β -Phase festgestellt. Bei 0°C sind die Schichtabstände aber wieder deutlich kleiner als bei β_0 . Sie liegen dicht beieinander zwischen 40.2 und $44.8 \text{ \AA}$, so daß die Differenz zu den β_0 -Werten mit zunehmender Triglycerid-Länge steigt. Dies läßt vermuten, daß im Vergleich zur β_0 -Phase bei 0°C eine völlig andere Struktur im Schichtzwischenraum gebildet wird. Die Schichtabstände sind in allen Fällen von der Größenordnung her mit den entsprechenden $d\alpha$ -Werten vergleichbar.

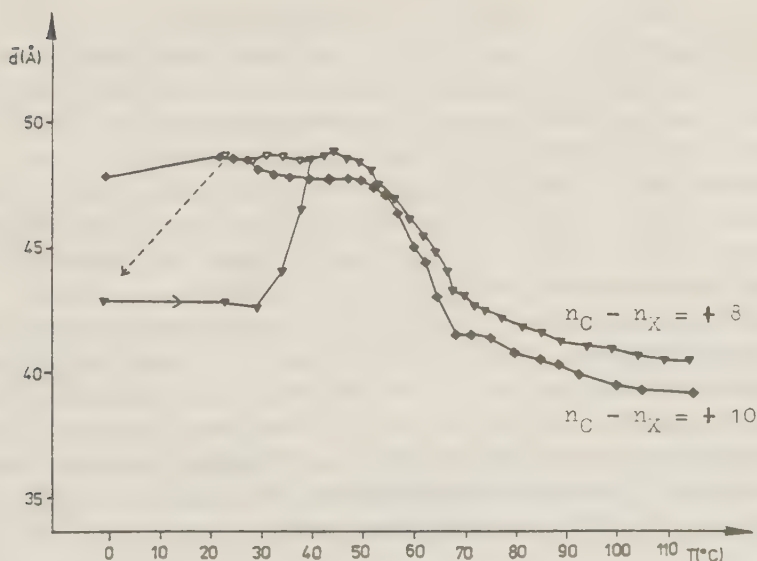


Abb. 46: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes bei den Trilaurinkomplexen von Docosylammonium-Beidellit und von Eicosylammonium-Beidellit ($n_C - n_X = + 10$ bzw. $n_C - n_X = + 8$).

In den Systemen $n_C - n_X = + 10$ bis $n_C - n_X = + 14$ ($n_C = 22$ und 24), wenn also die Kationen sehr viel länger sind als die Triglyceride, werden zunächst bei Raumtemperatur niedrige Schichtabstände festgestellt. Beim Aufheizen nehmen sie anfangs zu, um ab einer bestimmten Temperatur entsprechend dem Verlauf einer normalen α -Phase wieder abzunehmen. Beim Abkühlen ist die α -Phase voll reversibel. Anstelle der niedrigen Tieftemperaturphase wird aber jetzt eine normale β -Phase ausgebildet. Bei längerer Lagerung bei Raumtemperatur bzw. beim Abkühlen auf 0°C (vgl. Tab. 7) wird wieder der Ausgangszustand erreicht, also die niedrige Tieftemperaturphase gebildet. Die d-Werte dieser niedrigen Phase sind mit den Schichtabständen der α -Phasen zu vergleichen. Dieses Verhalten erinnert formal an die γ - bzw. δ -Phasen, wie sie erstmals FITZ (65) bei Alkanol-n-Alkylammonium-Schichtsilicatkomplexen mit großen Kettenlängenunterschieden beschrieben hat.

In den Fällen, in denen zwei Tieftemperaturphasen gleichzeitig auftreten, läßt sich für die niedrigeren Schichtabstände keine systematische Abhängigkeit von der Kettenlänge bzw. von den Kettenlängendifferenzen erkennen (Tab. 20). Die Schichtabstände sind meist nicht mit d-Werten der α -Phasen vergleichbar. Es dürfte sich hier um eine neue strukturelle Anordnung im Schichtzwischenraum handeln. Im Gegensatz zu den γ -Phasen passen diese d-Werte bei Erhaltung des Neigungswinkels von $55-56^\circ$ auf Strukturen, in denen Triglyceridmonolayer- und Kationbilayeranordnungen schichtabstandsbestimmend sind; die Bedingungen für diese Möglichkeit sind besonders gut erfüllt in den Fällen, in denen das Kation annähernd halb so groß ist wie das Triglyceridmolekül. Abweichungen werden bei kürzeren und längeren Kationen festgestellt. Hier können Kombinationen von Triglycerid und Kation schichtabstandsbestimmend sein.

Tab. 20: Schichtabstände der niedrigeren Tieftemperaturphasen
(bei 0°C und bei Raumtemperatur), die gleichzeitig
neben β -Phasen vorliegen.

System			Schichtabstände ($\text{\AA}$)	
	n_C	n_X	bei 0°C	bei Raumtemperatur
$n_C - n_X = -14$	8	22	45.4	42.4-43.9
$n_C - n_X = -12$	8	20	43.8	37.0-39.8
	10	22	35.3	36.8
$n_C - n_X = -10$	8	18	34.5	35.0
	10	20	35.3	36.4
	12	22	39.9	38.5-40.6
$n_C - n_X = -8$	8	16	30.4	29.0-32.1
	10	18	34.5	34.5-34.8
	12	20	42.4	37.0
$n_C - n_X = -6$	8	14	29.1	30.0
	10	16	30.8	31.2
	12	18	34.5	37.3
$n_C - n_X = -4$	8	12	32.7	32.1-32.7
	10	14	30.5	30.7
	12	16	31.4	31.9
$n_C - n_X = -2$	8	10	30.6	-
	10	12	-	36.2-36.7
	12	14	30.5	-
	14	16	33.6	-
$n_C - n_X = +6$	22	12	-	42.6-43.9
$n_C - n_X = +12$	22	10	-	44.2
	24	12	-	44.1-45.6
$n_C - n_X = +14$	24	10	-	42.3

In diesen Fällen kann die Rückfaltung der Kationketten nicht ausgeschlossen werden. Sie ist im Falle eines mittleren Neigungswinkels von $55-56^{\circ}$ sterisch allerdings besonders aufwendig. Solange nur die Kationketten rückgefaltet sein müssen, stehen - aufgrund der Abschätzung der Van der Waals-Energie - auch derartige Strukturen zur Diskussion.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei diesen "besonderen Tieftemperaturphasen", wenn die Alkylkettenlänge des Kations kürzer ist als die in den Triglyceriden. Hier ist eine Rückfaltung aus sterischen Gründen nicht möglich.

Es ist aber denkbar, daß infolge einer flacheren Neigung der Alkylketten zur Silicatschichtebene Strukturen auftreten können, die gewissen Mangelphasen von n-Alkanol-n-Alkylammonium-Silicatkomplexen entsprechen.

1.8.1. Triglycerid-Mangel-Komplexe

Im Zusammenhang mit Struktur und Packungsdichte der Lipidschichten im Schichtzwischenraum wurden auch Triglycerid-Mangel-Komplexe hergestellt, d.h. es wurde weniger Triglycerid angeboten als für eine vollständige Auffüllung der Triglycerid-reichsten Bilayerstruktur notwendig wäre.

Ähnliche Untersuchungen wurden schon an n-Alkanolkomplexen von n-Alkylammonium-Beidelliten durchgeführt (225).

Bei relativ geringem Alkanolunterschuss (bis zu 85-90 % der Alkanolmenge, die maximal aufgenommen wird (= 100 %)), bildet sich die reine β -Phase. Ihr Schichtabstand kann für $n_A \neq n_C$ (n_A = C-Atomzahl in den Alkanolketten) gegenüber der vollen β -Phase leicht verkürzt sein, da bei der lockereren Packung im Schichtzwischenraum Kinkenbildung sehr viel wahrscheinlicher wird. Bei etwa 80-50 % Alkanolangebot wird neben der β -Phasenstruktur eine Monolayerstruktur beobachtet; es liegen also gleichzeitig zwei Tieftemperaturphasen vor. Wird noch weniger Alkanol angeboten (ca. 50-15 %), dann erhält man nur noch die Monolayerstruktur. Dabei sind zum Teil auch (001)-Reflexe zu beobachten, die auf Bilayer mit flachliegenden Alkylketten schließen lassen. Bei nur noch 25-10 % Alkanolangebot ist eine Quellung nicht mehr mit Sicherheit festzustellen. Die Schichtabstände entsprechen ziemlich genau den reinen n-Alkylammonium-Beidelliten.

Bei stark unterschiedlichen Kettenlängen von Kation und Alkanol (z.B. $n_C - n_A = -8$) ist die β -Phase nicht mehr stabil. In diesen Fällen treten bei niedrigen Temperaturen die γ -Phasen mit rückgefalteten Ketten auf. Diese γ -Phasen werden bei Alkanoldefizitangeboten bis herab zu 40 % beobachtet. Ab 40 % treten Zweiphasengebiete auf, wobei neben der γ -Phase noch Schichtabstände für flachliegende Bilayerstrukturen gefunden werden. Bei noch relativ großem Alkanolgehalt (mehr als 75 %) ist allerdings eine Auffaltung in die β -Phase feststellbar.

Bei der Berechnung der Einwaagen für die Triglycerid-saturierten Komplexe wurde das Modell der entsprechenden Alkanolkomplexe zu Grunde gelegt, d.h. es wurden Bilayer mit senkrecht stehenden Alkylketten vorausgesetzt. Wegen der Adsorption an äußeren Oberflächen wurden pro Mol Schichtsilicat die Triglyceride mit 30 % Überschuß eingewogen (vgl. Kap. D, Abschnitt 5.1.).

Wie bereits beschrieben, zeigte aber die Auswertung der experimentellen Ergebnisse, daß in den Triglyceridkomplexen die Alkylketten unter $55-56^{\circ}$ geneigt sind. Damit ist der Flächenbedarf pro Kette um etwa 20-22 % größer als bei den Alkanolkomplexen. Es wurden also effektiv nicht 30 % Überschuß angeboten, sondern etwa 60 %.

Diese Erkenntnisse wurden bei der Einwaagen-Berechnung der Triglycerid-Mangel-Komplexe berücksichtigt. Es wurden zwei Reihen von Mangelverbindungen hergestellt, indem

a) 95 %

b) 45 %

der Menge Fettsäurealkylketten angeboten wurden, die tatsächlich maximal im Schichtzwischenraum in Form geneigter Bilayer aufgenommen werden kann. Wegen der Adsorption an äußeren Oberflächen wird die im Schichtzwischenraum aufgenommene Menge allerdings kleiner sein.

Bei Alkanolkomplexen mit senkrecht stehenden Ketten entsprächen diese Angebote einem Gehalt von maximal 78 % bzw. 37 %.

Um Hinweise auf den Einfluß des Kettenlängenverhältnisses bei Triglycerid-Unterschuß zu erhalten, wurden folgende Systeme ausgewählt:

$n_C - n_X = - 6$: Kationlänge $\ll$ Triglyceridlänge

$n_C = n_X$: Kationlänge $<$ Triglyceridlänge

$n_C - n_X = + 2$: Kationlänge $\approx$ Triglyceridlänge

$n_C - n_X = + 8$: Kationlänge $\gg$ Triglyceridlänge.

Die Auswertung der Röntgendiagramme ist hier prinzipiell problematischer als bei den Komplexen mit Triglycerid-Überschuß, da die (001)-Interferenzen in allen Fällen

verbreitert sind; dazu kommt, daß bis auf zwei Ausnahmen immer zwei Tieftemperaturphasen nebeneinander vorliegen. Die gemessenen Schichtabstände sind daher mit einem relativ großen Fehler behaftet; sie sind aber trotzdem gut reproduzierbar.

In Tabelle 21 sind die d-Werte der Mangelphasen den $d\beta_0$ -Werten der normalen Überschußverbindungen gegenübergestellt. Es ist jeweils der d-Wertbereich aus 5 Meßserien angegeben. Die schwächer ausgeprägte Phase (oft nur durch die erste Ordnung repräsentiert) ist in Klammern gesetzt.

Tab. 21: Schichtabstände der Triglycerid-Mangel-Komplexe $d_{45\%}$ und $d_{95\%}$ bei Raumtemperatur im Vergleich zu den Schichtabständen $d\beta_0$ der entsprechenden Überschußkomplexe

System	n_C	n_X	$d\beta_0$ (Å)	$d_{95\%}$ (Å)	$d_{45\%}$ (Å)
$n_C - n_X = -6$	12	18	52.6 (37.3)	(46.0-47.8) 26.0-26.9	(46.5-47.3) 26.4-26.8
$n_C = n_X$	14	14	46.9	46.7-47.0 (31.3-31.8)	(46.4) 30.9
	16	16	51.0	50.1-51.2 (33.4)	(49.6-50.9) 32.7-33.3
$n_C - n_X = +2$	14	12	44.2	42.5-43.3 (30.6-31.6)	- 29.2-30.9 (27.0-27.6)
	16	14	48.4	46.4-47.8 (33.3-36.1)	(45.5) (30.4-32.2)
	18	16	52.5	50.5-51.0	(49.5-50.5) 31.8-32.2
	20	18	56.7	53.6-55.2 (32.6-34.2)	54.0-54.5 33.2-34.6
$n_C - n_X = +8$	20	12	48.5	37.2-38.7 (34.0)	- 33.0-34.5

Es fällt auf, daß jeweils bei 95 % und 45 % Triglyceridangebot ähnliche d-Werte für die beiden Phasen auftreten. Dabei ist der höhere Schichtabstand in den 95 %-Proben favorisiert, der niedrigere in den 45 %-Proben. Es ist daher anzunehmen, daß für die Anordnung im Schichtzwischenraum nicht beliebig viele Möglichkeiten realisiert werden können.

Es werden in allen Fällen kleinere Schichtabstände gefunden als bei den Überschußpräparaten. Insbesondere in den beiden Extremfällen Tristearinkomplex von Dodecylammonium-Beidellit und Trilaurinkomplex von Eicosylammonium-Beidellit mit sehr unterschiedlichen Kettenlängen sind die d-Werte erheblich niedriger. Es kann sich hier mit Sicherheit nicht mehr um β -Phasen handeln. Eine Erklärung der Schichtabstandsverkürzung mit Konformationsfehlern scheint problematisch, da sie bereits zu helicalen Strukturen führen müßte. Wahrscheinlich werden geneigte Kation- bzw. Triglycerid-Monoschichten gebildet mit zusätzlicher Kettenverkürzung.

In den Gruppen $n_C = n_X$ und $n_C - n_X = + 2$ werden mit einer Ausnahme immer β -Phasen gebildet, mit zum Teil nur wenig niedrigeren Schichtabständen als in den Überschußpräparaten. Es handelt sich hier um Komplexe, in denen Kation und Triglycerid von nicht sehr verschiedener Länge sind. Die Bilayerstruktur mit geneigten Ketten dürfte daher selbst bei nur 45 % Triglyceridangebot noch erhalten sein. Möglicherweise sind einzelne Kinken eingebaut und für die verringerten d-Werte verantwortlich. In der lockereren Packung ist allerdings auch stärkere Verzahnung der Ketten denkbar.

In der zweiten Phase mit dem niedrigeren Schichtabstand läßt sich eine Bilayerstruktur nur noch dann diskutieren, wenn man eine sehr starke Neigung der Ketten annimmt. Ein Vergleich mit den temperaturabhängigen Schichtabständen der entsprechenden Überschußpräparate zeigt, daß es sich nicht um α -Phasen handeln kann; dafür sind sie zu niedrig. Es wird daher vermutet, daß diese niedrigeren d-Werte auf Monolayerstrukturen zurückzuführen sind.

Die Ergebnisse sind im großen und ganzen recht gut mit dem Verhalten der entsprechenden Alkanol-Mangel-Verbindungen vergleichbar. Daß in den Triglyceridkomplexen bei 95 % meist nicht mehr die reine β -Phase gebildet wird, ist verständlich: bei dem ohnehin schon relativ großen Flächenbedarf pro Kette muß sich eine Lockerung der Struktur durch zu geringes Kettenangebot erheblich stärker auswirken. Um genügend Van der Waals-Kontakt zwischen den Ketten aufrechtzuerhalten, hilft sich das System selbst, indem es sich entmischt in Sequenzen mit β -Phasenstruktur und Sequenzen mit Monolayerstruktur. Diese Sequenzen müssen jeweils nur wenige Schichten dick sein, weil die zugehörigen (001)-Interferenzen verbreitert sind.

Andererseits sind auch bei einem Angebot von nur 45 % noch Reste der β -Phasen vorhanden. Dies ist verwunderlich, weil dieses Angebot für die Ausbildung der Monolayerstruktur nur knapp ausreichen sollte. Es könnte sein, daß hier in die Monolayersequenzen statistisch nicht aufgeweitete Schichtabstände eingestreut sind, so daß der Röntgenstrahl mittelt. In diesem Fall bliebe dann noch ein geringer Rest an Interkalatmolekeln für die Ausbildung einer β -Phase.

1.8.2. Temperaturabhängigkeit der Triglycerid-Mangel-Komplexe ($n_C - n_X = + 2$)

In den Abb. 47-50 sind die Schichtabstände der Triglycerid-Mangel-Komplexe in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Zum Vergleich sind jeweils die Kurven der entsprechenden Überschußkomplexe mit aufgezeichnet.

Die charakteristischen Größen sind in Tabelle 22 übersichtlich zusammengestellt. Auch hier sind die entsprechenden Überschußpräparate mit aufgeführt. In der Spalte 1 ist der jeweils untersuchte Komplex durch die Kettenlängen n_C und n_X gekennzeichnet und in der Spalte 2 durch Angabe des Triglyceridangebots (in %; 100 % entspricht dabei dem Angebot,

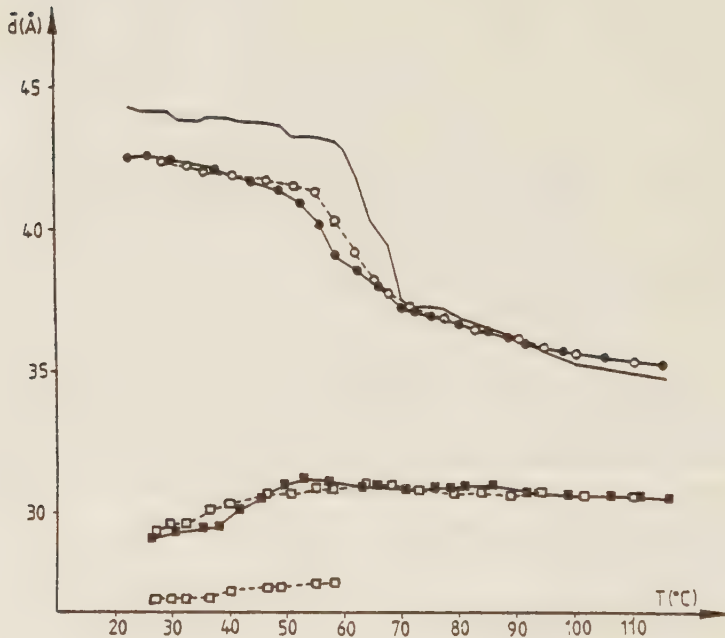


Abb. 47: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Trilaurinkomplex von Tetradecylammonium-Beidellit bei Trilaurin-Unterschuß

- 5 % Unterschuß, Aufheizen
- 5 % Unterschuß, Abkühlen
- 55 % Unterschuß, Aufheizen
- 55 % Unterschuß, Abkühlen

Die durchgezogene Kurve ohne eingetragene Meßpunkte stellt das Verhalten des Komplexes bei Triglycerid-Überschuß (60 %) dar.

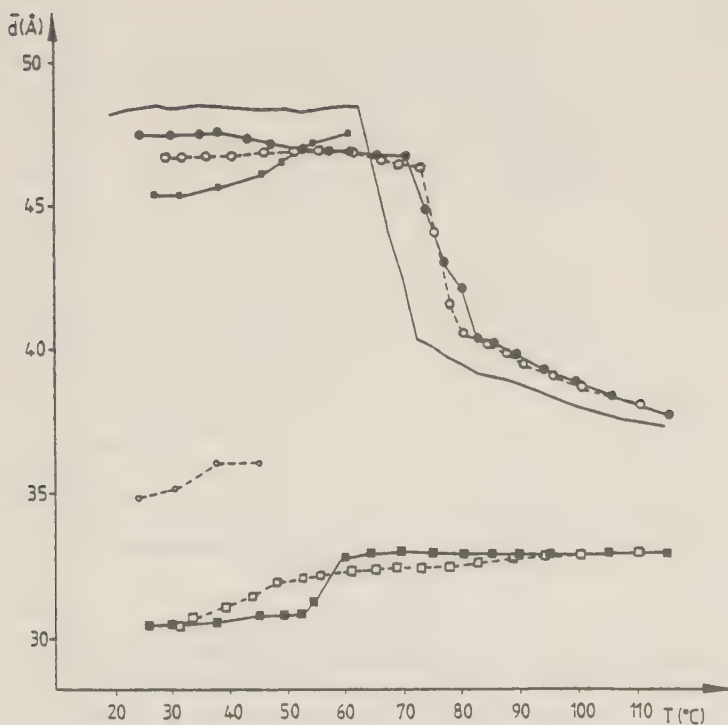


Abb. 48: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Trimyristinkomplex von Hexadecylammonium-Beidellit bei Trimyristin-Unterschuß

- 5 % Unterschuß, Aufheizen
- 5 % Unterschuß, Abkühlen
- 55 % Unterschuß, Aufheizen
- 55 % Unterschuß, Abkühlen

Die durchgezogene Kurve ohne eingetragene Meßpunkte stellt das Verhalten des Komplexes bei Triglycerid-Überschuß (60 %) dar.

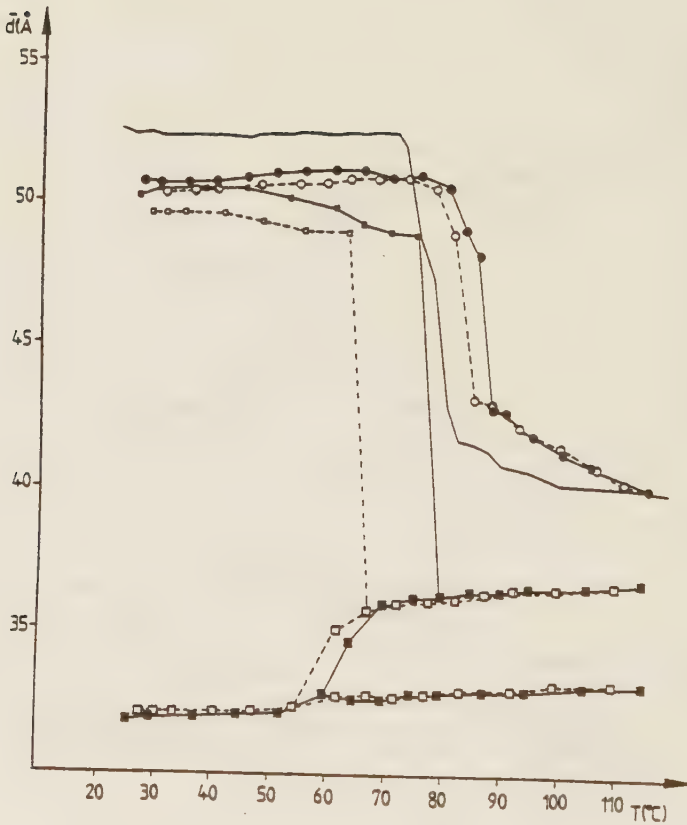


Abb. 49: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Tripalmitinkomplex von Octadecylammonium-Beidellit bei Tripalmitin-Unterschuß

- 5 % Unterschuß, Aufheizen
- 5 % Unterschuß, Abkühlen
- 55 % Unterschuß, Aufheizen
- 55 % Unterschuß, Abkühlen

Die durchgezogene Kurve ohne eingetragene Meßpunkte stellt das Verhalten des Komplexes bei Triglycerid-Überschuß (60 %) dar.

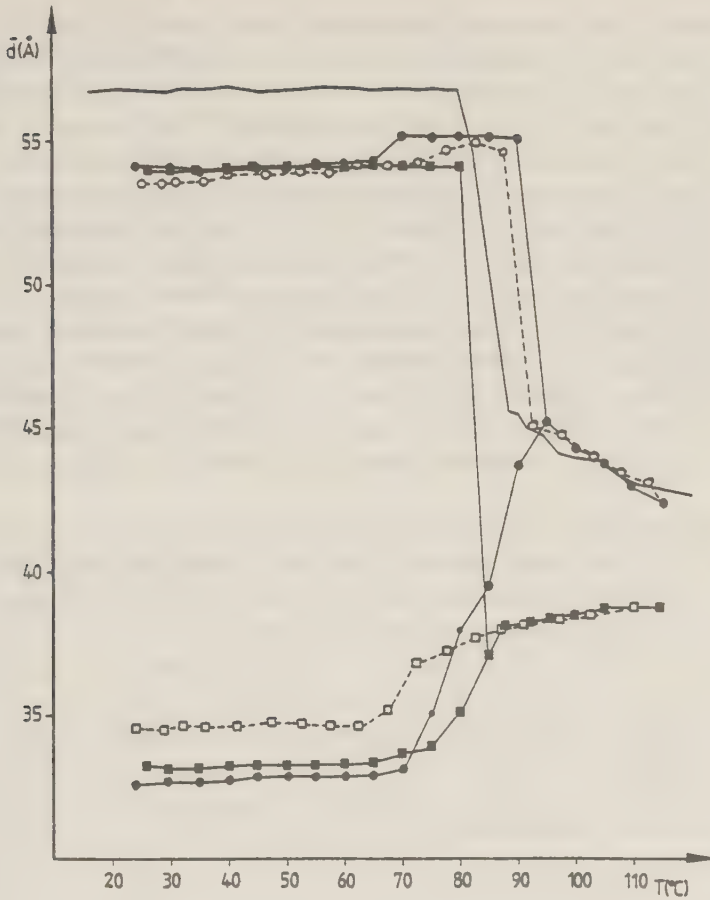


Abb. 50: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Tristearinkomplex von Eicosylammonium-Beidellit bei Tristearin-Unterschuß

- 5 % Unterschuß, Aufheizen
- 5 % Unterschuß, Abkühlen
- 55 % Unterschuß, Aufheizen
- 55 % Unterschuß, Abkühlen

Die durchgezogene Kurve ohne eingetragene Meßpunkte stellt das Verhalten des Komplexes bei Triglycerid-Überschuß (60 %) dar.

das für eine maximale Intercalation nötig ist). In der 3. Spalte sind die bei Raumtemperatur erhaltenen Schichtabstände " $d\beta_o$ " enthalten und in der 4. Spalte die Schichtabstände kurz vor der β/α -Umwandlung " $d\beta_w$ ", soweit eine β -Phase zumindest andeutungsweise registriert werden konnte. In der 4. und 5. Spalte sind die Schichtabstände für die α -Phasen aufgeführt: " $d\alpha_1$ " = Schichtabstände unmittelbar nach der β/α -Umwandlung. In den Fällen ohne Phasenumwandlung tritt dafür eine Unstetigkeitsstelle auf; der höchste d-Wert an dieser Stelle wird dann unter " $d\alpha_1$ " aufgeführt. Mit " $d\alpha_w$ " werden die Schichtabstände bei 115 °C bezeichnet (5. Spalte). Die Spalten 6 und 7 enthalten schließlich - soweit vorhanden - die Umwandlungstemperaturen $T_{\beta/\alpha}$ und das Umwandlungsintervall $\Delta T_{\beta/\alpha}$.

Tab. 22: Vergleich der charakteristischen Daten für die Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände bei Triglyceridüberschuß (160 %) und Triglyceridunterschluß (95 % und 45 %).

n_C	n_X	Triglycerid-Angebot	" $d\beta_o$ " (Å)	" $d\beta_w$ " (Å)	" $d\alpha_1$ " (Å)	" $d\alpha_w$ " (Å)	$T_{\beta/\alpha}$ (°C)	$\Delta T_{\beta/\alpha}$ (°C)
14	12	160 %	44.2	42.7	37.5	34.6	64	60-69
		95 %	42.6 (31.3-30.6)	41.4-40.9	37.4	35.2	61	55-68
		45 %	29.2-30.7 (27.0-27.6)	-	30.8-31.2	30.6	-	-
16	14	160 %	48.4	48.4	40.3	37.3	68	63-72
		95 %	46.7-47.5 (34.8-36.1)	46.5-46.8	40.4	37.7	75	70-80
		45 %	(45.5) 30.4-32.2	(47.5)	32.3-32.8	32.9	-	-
18	16	160 %	52.5	52.5	42.9	40.1	76	71-80
		95 %	50.5-50.9	50.8-51.2	43.0	40.2	84	80-88
		45 %	(49.5-50.5) 31.8-32.1	(49.1)	36.0	36.9 33.3	77	75-80
20	18	160 %	56.7	56.7	45.6	42.8	84	81-88
		95 %	53.6-54.1 32.6	54.7-55.2	45.3	42.4	91	88-95
		45 %	54.0 33.2-34.6	54.2	38.2	38.9	83	80-88

$d\beta_o$ und $d\beta_w$ sind erwartungsgemäß etwas niedriger; die d -Werte der α -Phasen sind identisch bei nur 5 % Unterschluß. Die zusätzlich bei niedrigen Temperaturen auftretende Phase ist nur beim Tristearinkomplex von Eicosylammonium-Beidellit voll ausgeprägt, beim Tripalmitinkomplex von Octadecylammonium-Beidellit kann sie nicht festgestellt werden, beim Trimyristin-Hexadecylammonium-Beidellit- und Trilaurin-Tetradecylammonium-Beidellitkomplex ist diese Phase nur angedeutet. Die Umwandlungstemperatur $T_{\beta/\alpha}$ liegt nur beim Trilaurinkomplex ähnlich wie in der Überschußprobe. In allen anderen Fällen liegt sie erstaunlicherweise um 7-8 °C höher; das Umwandlungsintervall hat aber eine ähnliche Breite. Die höheren Umwandlungstemperaturen deuten auf eine besser geordnete Struktur im Schichtzwischenraum hin.

Die kürzerkettigen Komplexe mit Trilaurin und Trimyristin der Reihe mit 55 % Triglyceriddefizit zeigen entweder überhaupt keine β -Phase mehr oder nur andeutungsweise. Daher ist in diesen beiden Fällen keine β/α -Umwandlung festzustellen. Die Schichtabstände sind bei Raumtemperatur kleiner als bei 115 °C; sie nehmen beim Aufheizen bis etwa 50-60 °C etwas zu, um dann ziemlich konstant zu bleiben.

Auch mit Tripalmitin und Tristearin scheint der Verlauf der niedrigeren d -Werte mit steigender Temperatur ähnlich zu sein. Hier ist aber auch die β -Phase noch voll ausgeprägt, so daß eine β/α -Umwandlung zu erwarten ist. Die Umwandlungstemperaturen sind jetzt etwas erniedrigt im Vergleich zu den Triglycerid-reicheren Proben. Fraglich ist aber, ob es sich bei den hier vorliegenden Hochtemperaturphasen tatsächlich um eine α -Phase handelt. Zum einen sind ihre Schichtabstände sehr viel niedriger als in den 95 %- und Überschußpräparaten. Zum andern weisen sie eine charakteristische Abweichung vom typischen α -Phasenverhalten auf: anstatt mit steigender Temperatur weiter abzunehmen, bleiben die Schichtabstände konstant oder nehmen sogar noch zu. Dieses Verhalten weist nochmals auf Monolayerstrukturen hin.

1.9. Einfluß der Schichtladung: Vergleich der Triglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten und -Beidelliten

In Tabelle 23 sind die bei Raumtemperatur gemessenen Schichtabstände der Triglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten denen der n-Alkylammonium-Beidelliten gegenübergestellt.

Tab. 23: Vergleich der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen mit n-Alkylammonium-Montmorilloniten ($d_{\text{Mont.}}$) und n-Alkylammonium-Beidelliten ($d_{\text{Beid.}}$)

System	Tricaprin		Trilaurin		Trimyristin		Tripalmitin		Tristearin	
	$d_{\text{Mont.}}$ (Å)	$d_{\text{Beid.}}$ (Å)	$d_{\text{Mont.}}$ (Å)	$d_{\text{Beid.}}$ (Å)	$d_{\text{Mont.}}$ (Å)	$d_{\text{Beid.}}$ (Å)	$d_{\text{Mont.}}$ (Å)	$d_{\text{Beid.}}$ (Å)	$d_{\text{Mont.}}$ (Å)	$d_{\text{Beid.}}$ (Å)
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}}=-6$	-	-	-	-	-	-	48.1	45.2 (31.2)	54.5	52.6 (37.3)
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}}=-4$	-	-	-	-	48.5	44.4 (30.7)	51.6	48.6 (31.9)	54.4	52.8
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}}=-2$	-	-	42.9	42.4 (36.5)	46.7	46.6	51.1	50.8	55.4	55.0
$n_{\text{C}}=n_{\text{X}}$	32.3	35.8	43.4	42.7	47.4	46.9	51.6	51.0	55.7	55.2
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}}=+2$	34.3	37.4	44.2	44.2	48.4	48.4	52.6	52.5	-	-
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}}=+4$	36.1	40.5	44.8	44.7	49.0	48.8	-	-	57.1	57.1
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}}=+6$	36.9	43.2	40.0	47.5	-	-	55.2	55.9	-	-
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}}=+8$	-	-	-	-	50.7	52.6	-	-	-	-
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}}=+10$	-	-	39.3	48.6 (42.6)	-	-	-	-	-	-

Bei großen Kettenlängendifferenzen sind große Abweichungen zu erkennen. Komplexe mit viel zu kurzen Kationen ($n_{\text{C}} - n_{\text{X}} = -6, -4$) ergeben bei Montmorillonit höhere Schichtabstände als mit Beidellit. Wegen der niedrigeren Schichtladung (0.33)

in Montmorillonit ist der Kationenanteil im Schichtzwischenraum geringer. Dadurch ist der Einfluß der Kationen geringer; es werden nicht so viele Hohlräume gebildet wie bei Beidellit und damit werden Verzahnungen und Kettenverkürzungen durch Pechhold-Kinken weniger wahrscheinlich. Werden die Kationen merklich länger als die Triglyceridmoleküle, dann findet man für die Montmorillonitkomplexe kleinere Schichtabstände als für Beidellit. Hier wirkt sich die geringere Schichtladung umgekehrt aus, d.h. es müßten bei Abstandsbestimmung durch Kationenbilayer größere Hohlräume entstehen als mit Beidellit. Die Strukturen sind daher viel instabiler, es werden sehr viel leichter Konformationsfehler eingebaut.

Mit Tricaprin sind die Schichtabstände bei Montmorillonit prinzipiell kleiner als mit Beidellit. Wie schon erwähnt (S.152) liegen hier bereits α -Phasenwerte vor, während mit der höheren Schichtladung des Beidellits β -Phasen noch halbwegs stabilisiert werden können. Allerdings sind auch hier die d-Werte deutlich erniedrigt.

In den Systemen $n_C - n_X = -2$ bis $n_C - n_X = +4$ werden für beide Schichtsilicate sehr ähnliche d-Werte gefunden. Die Differenz der Längen von Kation und Triglyceridmolekül ist hier gering; die etwas größere Anzahl von Hohlräumen in Beidellit wirkt sich offensichtlich nur wenig aus. Auch in Abhängigkeit von der Temperatur verhalten sich die Schichtabstände in den Systemen $n_C - n_X = -2$ bis $n_C - n_X = +4$ formal ähnlich (vgl. Tab. 24). Zur Demonstration sind die Ergebnisse in den Abb. 51-56 dargestellt.

Im Detail treten allerdings deutliche Unterschiede auf. In den Beidellitkomplexen bleibt der Schichtabstand in den β -Phasen annähernd konstant; z.T. nimmt er leicht zu (bis zu $0.5 \text{ \AA}$). Bei Montmorillonit findet man dagegen im gleichen Bereich durchwegs eine deutliche Schichtabstandsabnahme von 2.0 - $4.3 \text{ \AA}$. Bei der β/α -Umwandlung wiederum ist die Schichtabstandsabnahme ($d\beta_{\omega} - d\alpha_1$) bei den Beidellitkomplexen erheblich größer als bei den Montmorillonitkomplexen. Die

Abb. 51: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der Gruppe $n_C-n_X = -6$
 a) n-Alkylammonium-Beidellite
 b) n-Alkylammonium-Montmorillonite

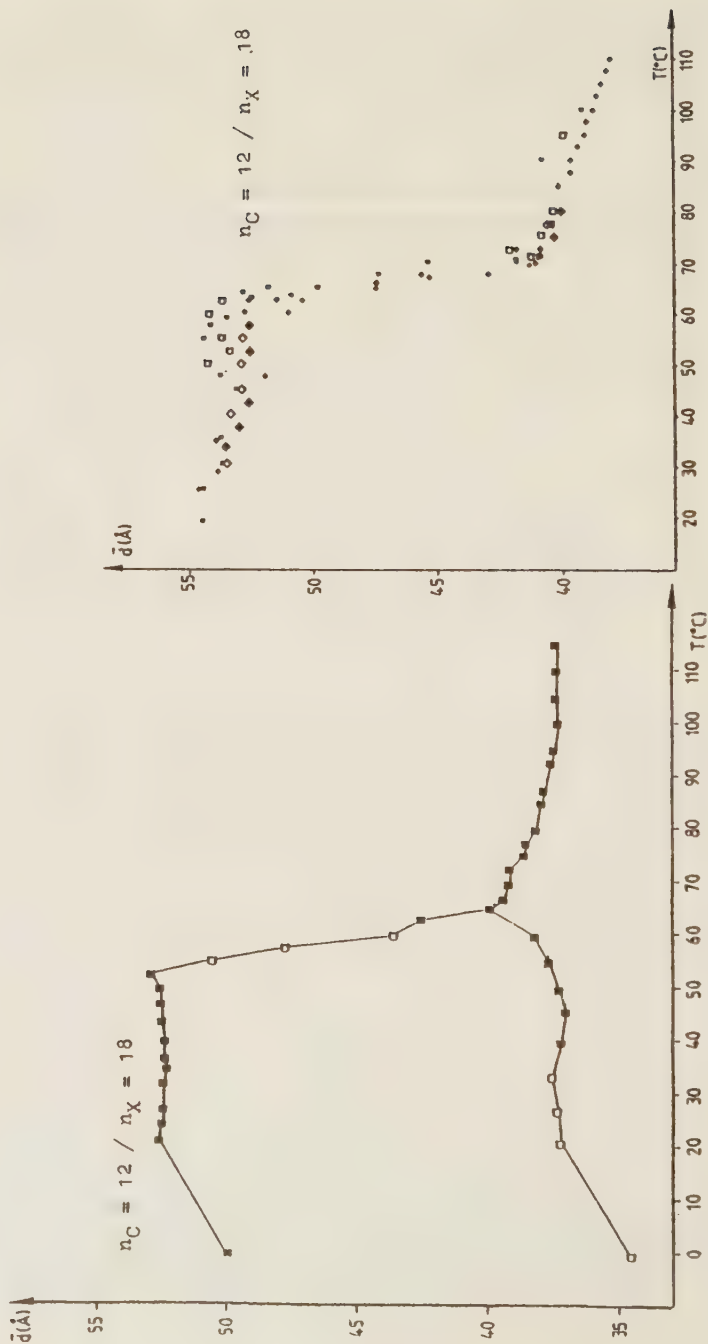


Abb. 52: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der Gruppe $n_C \cdot n_X = -4$
a) n-Alkylammonium-Beidellite
b) n-Alkylammonium-Montmorillonite

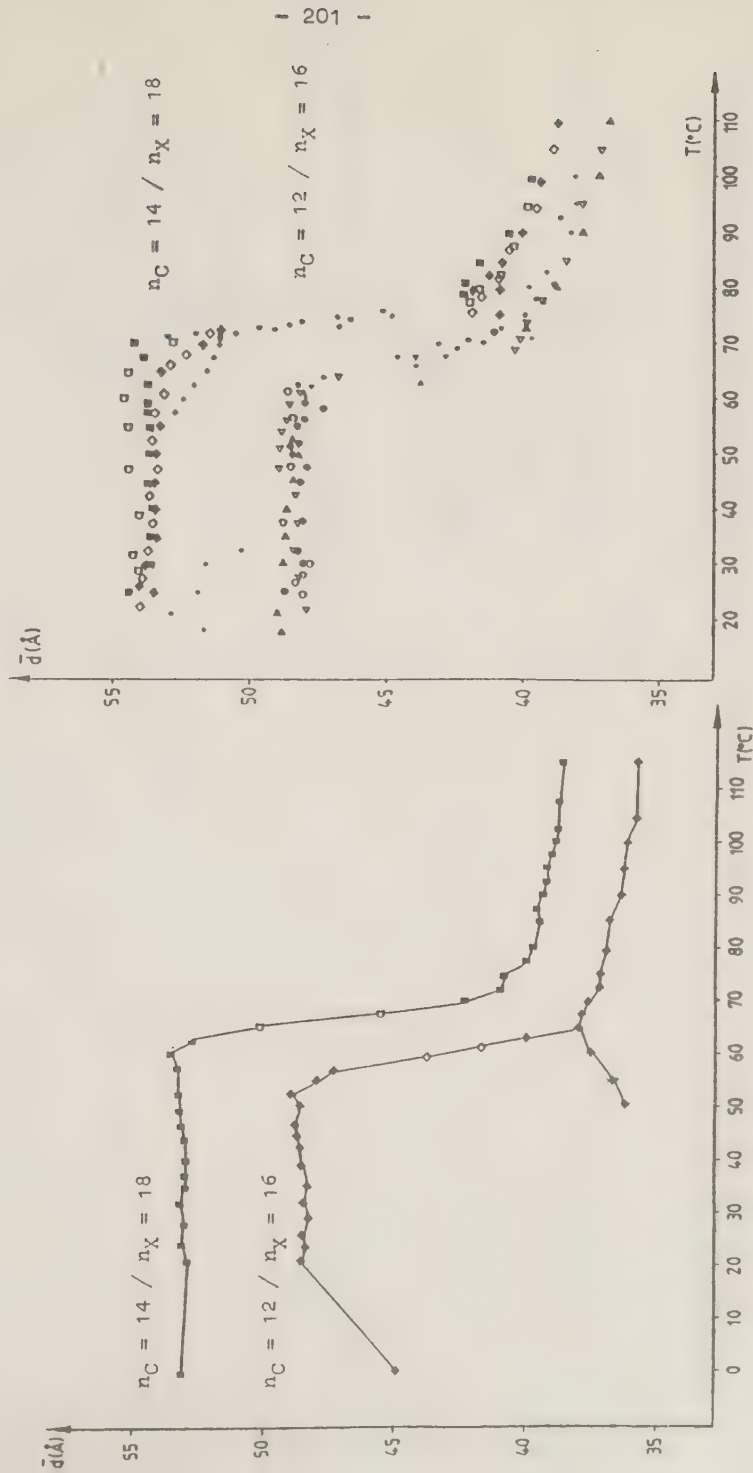


Abb. 53: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der Gruppe $n_C \cdot n_X = -2$
 a) n-Alkylammonium-Beidellite
 b) n-Alkylammonium-Montmorillonite

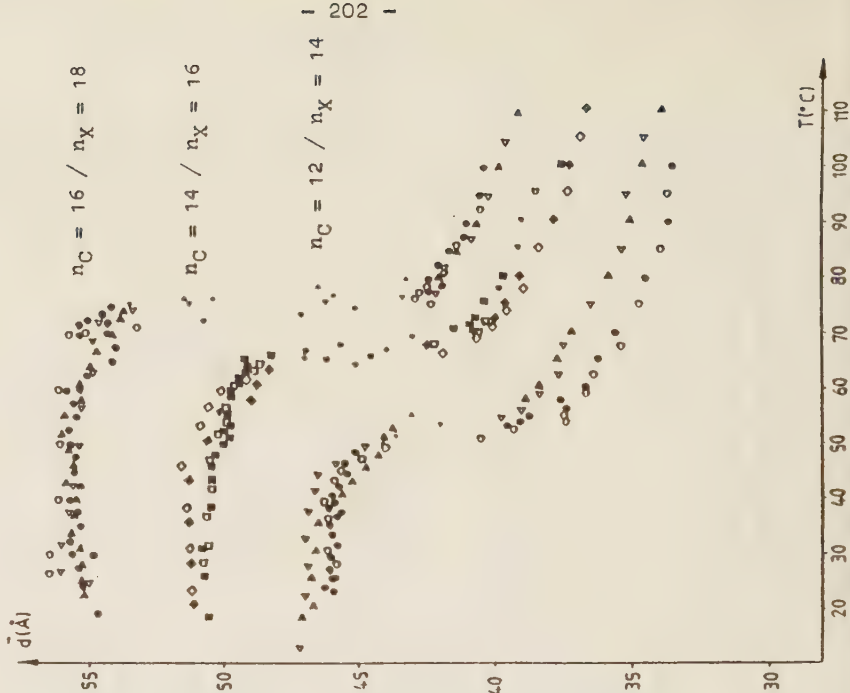
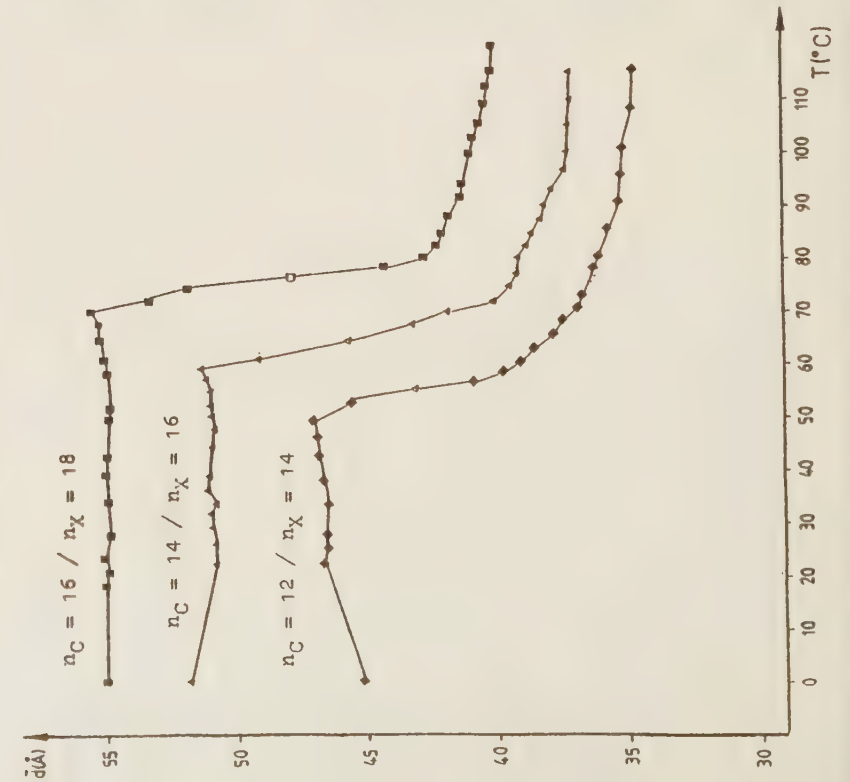


Abb. 54: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der Gruppe $n_C = n_X$
 a) n-Alkylammonium-Beidellite
 b) n-Alkylammonium-Montmorillonite

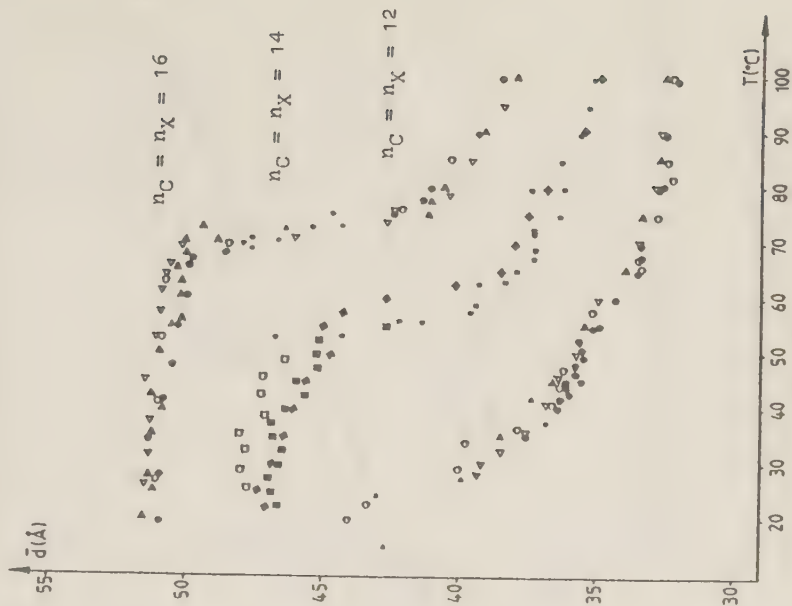
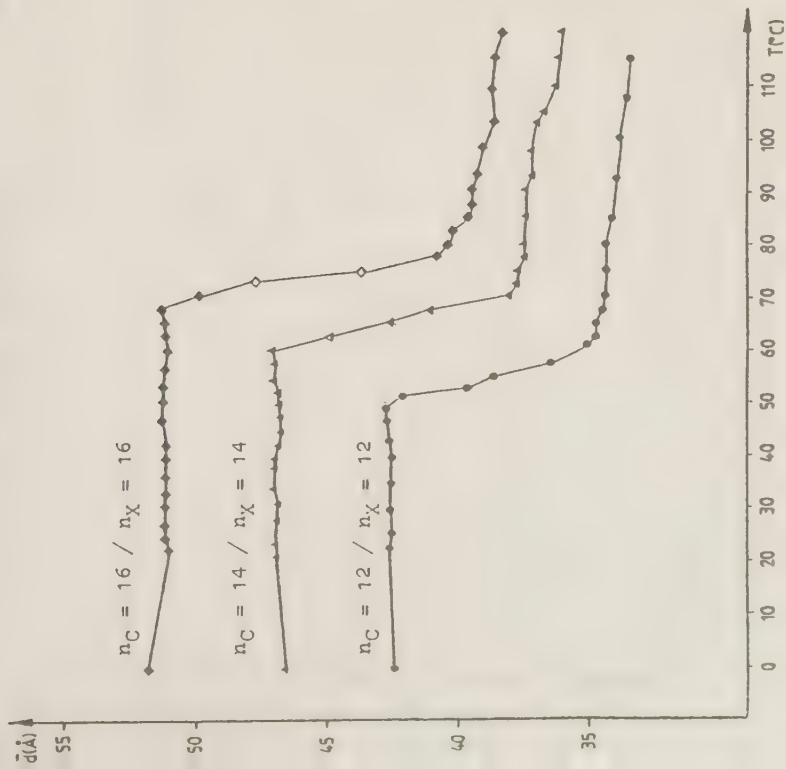


Abb. 55: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der Gruppe $n_C\text{-}n_X = +2$
a) n-Alkylammonium-Beidellite
b) n-Alkylammonium-Montmorillonite

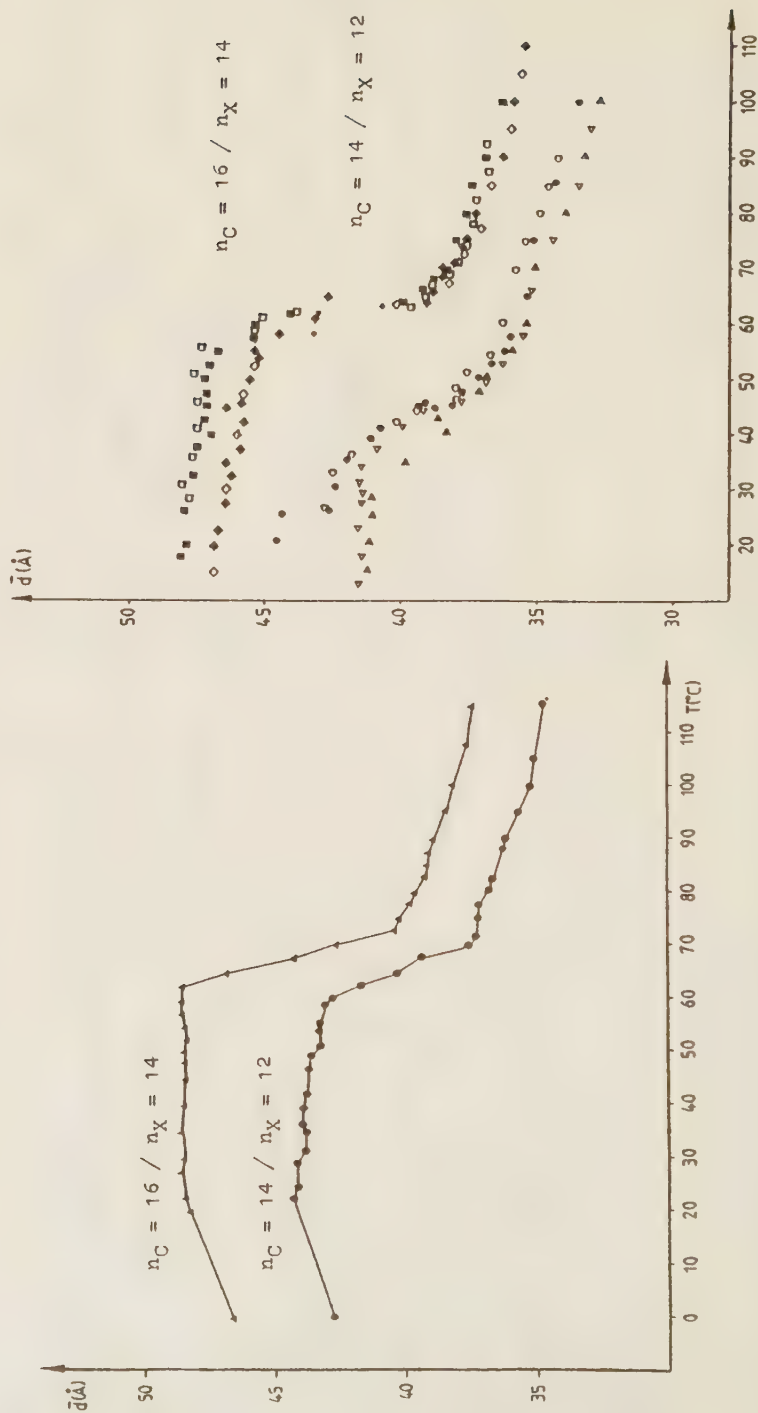
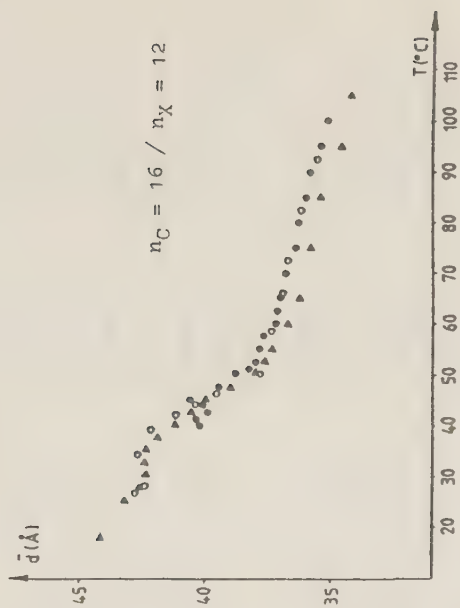
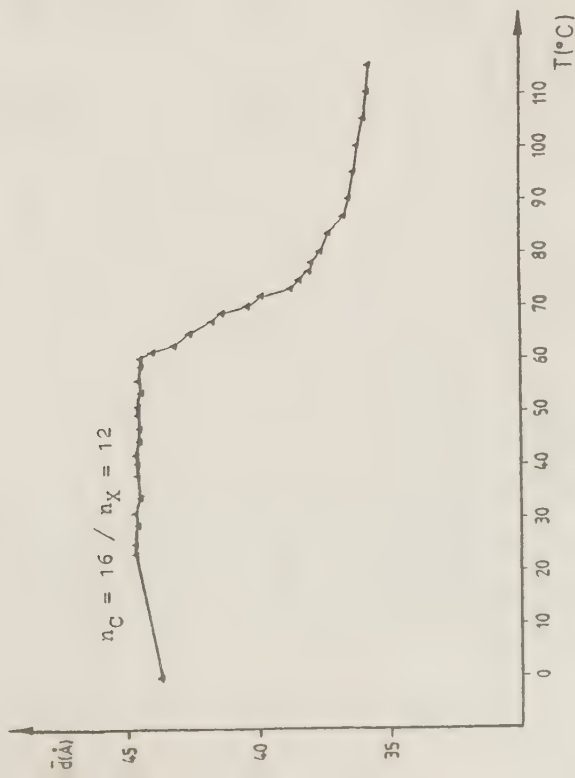


Abb. 56: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Triglyceridkomplexen der Gruppe $n_C - n_X = +4$
 a) n-Alkylammonium-Beidellite
 b) n-Alkylammonium-Montmorillonite



Tab. 24: Vergleich der charakteristischen Daten des temperaturabhängigen Verhaltens der Triglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten (M) und n-Alkylammonium-Beidelliten (B)

System	n_C	n_X	charakt. Schichtabstände ($\text{\AA}$)				Umwandlungstemp. ($^{\circ}\text{C}$)		Δd ($\text{\AA}$) =
			$d\beta_o$	$d\beta_w$	$d\alpha_1$	$d\alpha_w$	T	ΔT	$d\beta_o - d\alpha_1$
$n_C - n_X = -6$	12	18	54.5	50.2	41.4	38.4	65	60-70	13.1
		B	52.6 (37.3)	52.9	40.0	37.6	60	56-65	12.6
$n_C - n_X = -4$	12	16	51.6	48.1	39.4	37.0	66	59-71	12.2
		B	48.6 (31.9)	49.0	38.0	35.9	58	52-64	10.6
$n_C - n_X = -2$	14	18	54.4	51.0	42.2	39.2	73	70-78	12.2
		B	52.8	53.3	40.8	38.4	67	62-71	12.0
$n_C - n_X = -2$	12	14	46.7	44.1	37.6	34.3	51	48-54	9.1
		B	46.6	47.0	37.2	34.7	57	50-63	9.4
	14	16	51.1	48.3	40.2	37.0	67	63-71	10.9
		B	50.8	51.3	40.1	37.3	66	61-71	10.7
	16	18	55.4	53.4	43.1	39.8	76	74-78	12.3
		B	55.0	55.4	42.7	40.1	75	71-79	12.3

Tab. 24: Fortsetzung

System	n_C	n_X	charakt. schichtabstände ($\text{\AA}$)				Umwandlungstemp. ($^{\circ}\text{C}$)		$\Delta d(\text{\AA}) = d\beta_0 - d\alpha_1$
			$d\beta_0$	$d\alpha_1$	$d\alpha_w$	T	β/α	ΔT	β/α
$n_C = n_X$	12	M	43.4	36.7	33.1	32	25-40		6.7
		B	42.7	35.1	33.5	55	50-60		7.6
	14	M	47.4	39.5	35.4	60	55-65		7.9
		B	46.9	38.0	36.2	64	58-70		8.9
$n_C = n_X = +2$	16	M	51.6	42.4	38.5	72	69-76		9.2
		B	51.0	40.8	38.6	72	68-77		10.2
	14	M	44.2	37.2	33.9	41	34-47		7.0
		B	44.2	37.5	34.6	64	60-69		6.7
$n_C = n_X = +4$	16	M	48.4	40.1	36.6	62	60-64		8.3
		B	48.4	40.3	37.3	68	63-72		8.1
	16	M	44.8	37.8	35.2	44	36-50		7.0
		B	44.7	38.7	35.7	67	62-72		6.0

Gesamtveränderung von $d\beta_0$ bis $d\alpha_1$ ist aber innerhalb der Fehlergrenzen von vergleichbarer Größenordnung.

Man kann daraus schließen, daß die Kationen in den Triglyceridkomplexen eine stabilisierende Wirkung haben. Die Fixierung der Triglyceride auf der Silicatoberfläche kann ja nicht sehr fest sein, da im Gegensatz zu den Alkanolen keine freien OH-Gruppen vorhanden sind. Anstelle der relativ festen Bindung der Alkanole über Wasserstoffbrücken sind hier nur mehr sehr schwache Van der Waals-Wechselwirkungen möglich. Veränderungen in der Anordnung der Triglyceride dürften daher vergleichsweise erleichtert sein.

Die n-Alkylammonium-Kationen sind dagegen starr auf der Oberfläche fixiert, in der energetisch besonders günstigen geeigneten Orientierung, die drei N-H-O -Brückenbindungen möglich macht. Eine Veränderung ihrer Orientierung dürfte sehr viel ungünstiger sein. Es ist daher einleuchtend, daß der Einfluß der Kationen mit zunehmender Anzahl im Schichtzwischenraum größer werden muß. Bei Beidellit sind mit 0.44 Kationen pro Si_4O_{10} offensichtlich genügend Stützpfeiler in der Bilayerschicht, um die Struktur auch bei höheren Temperaturen noch aufrechtzuerhalten. Bei Montmorillonit ist die Kationendichte mit 0.33 pro Si_4O_{10} bereits so gering, daß sich die mit steigender Temperatur zunehmende Labilität der Triglyceride schon in der β -Phase, vor der β/α -Umwandlung auswirkt; hier überwiegt also der Einfluß der Triglyceride. Offensichtlich können bei den Montmorillonitkomplexen bereits in der β -Phase die ersten Schritte eingeleitet werden, die zur β/α -Umwandlung führen.

Dafür sprechen auch die Umwandlungstemperaturen, die in den meisten Fällen bei den Beidellitkomplexen deutlich höher liegen. Nur in den Systemen $n_C - n_X = -6$ und $n_C - n_X = -4$ ist $T_{\beta/\alpha}$ der Montmorillonitkomplexe höher. Das ist wieder darauf zurückzuführen, daß in diesen Fällen die Struktur der Beidellitkomplexe zu stark gestört ist.

Bei diesen Überlegungen muß man noch die Möglichkeit zur gleichmäßigen Raumerfüllung bei gleichmäßiger Verteilung von Kationen und Triglyceridmolekülen berücksichtigen. Bei einer Äquivalentfläche von $54 \text{ \AA}^2$ in Beidellit treffen in der Bilayerstruktur auf jedes Kation $108 \text{ \AA}^2$. Zieht man davon den Platzbedarf der geeigneten Kationkette ab, so verbleiben jeweils ca. $81 \text{ \AA}^2$ für das Triglycerid. Dies entspricht recht genau dem Platzbedarf eines solchen Moleküls in der gefundenen Anordnung. Das bedeutet, daß sich eine sehr regelmäßige Verteilung von Kationen und Triglyceridmolekülen einstellen kann.

Mit der Äquivalentfläche von $70 \text{ \AA}^2$ für den Montmorillonit verbleiben ca. $113 \text{ \AA}^2$ für das Triglycerid, d.h. pro Kation können ca. 1.4 Triglyceridmoleküle bei gleicher Anordnung gebunden werden. Dies muß eine unregelmäßigere laterale Verteilung ergeben mit einem geringeren strukturstabilisierenden Beitrag durch die Kationen.

Der Verlauf der α -Phasen ist wieder einigermaßen vergleichbar. Unterschiede können mit der Unsicherheit bei der genauen Bestimmung von $d\alpha_1$ zusammenhängen. Die Schichtabstände der α -Phasen der Montmorillonitkomplexe in den Systemen $n_C - n_X = -4$ und $n_C - n_X = -6$ liegen allerdings etwas höher als in den Beidellitkomplexen. Ein entgegengesetzter Trend zeichnet sich für die Systeme $n_C - n_X = -2$ bis $n_C - n_X = +4$ ab: höhere $d\alpha$ -Werte bei den Beidellitkomplexen. Auch hier könnte das unterschiedliche Verhalten wieder mit den unterschiedlichen Möglichkeiten zur dichten lateralen Packung zusammenhängen. Beim Beidellit können in der α -Phase pro Kation ca. 0.48 Triglyceridmoleküle gebunden werden, bei Montmorillonit dagegen ca. 0.73.

Bei derartigen Überlegungen zur Raumerfüllung bleibt allerdings immer ein wichtiger Punkt offen. Bei geeigneten Alkylketten müßte sich eine Überstruktur in der a-b-Ebene ergeben, wenn die Neigungsrichtung in allen Fällen gleich ist. Würden innerhalb eines Schichtzwischenraumes Domänen mit

unterschiedlicher Neigungsrichtung auftreten, dann könnte sich keine dichte Raumerfüllung ergeben. Bereiche mit einer lockereren Packung müßten einen umso größeren Platz einnehmen, je kleiner die Domänengröße wäre.

Experimentelle Hinweise auf Überstrukturen wurden nicht gefunden. Die meisten Beobachtungen sprechen auch dafür, daß die Raumerfüllung recht hoch ist. Man muß daher annehmen, daß die Neigung der Alkylketten innerhalb einer Bilayerschicht gleichartig ist, daß aber von Schichtzwischenraum zu Schichtzwischenraum innerhalb eines Kristalls die Neigungen unterschiedlich sind und daß die verschiedenen Neigungsrichtungen statistisch annähernd gleich häufig auftreten. Da keine sehr spezifischen Wechselwirkungen zwischen den Ammoniumgruppen der Kationen und den Glycerolresten der Triglyceride vorliegen dürften, sollten keine besonderen Orientierungen bevorzugt sein. Der Röntgenstrahl würde also in diesem Fall über die verschiedenen Orientierungen mitteln.

1. 10. Einfluß des Reinheitsgrades der eingesetzten Triglyceride

Alle eingesetzten Triglyceride wurden unter Verwendung röntgenographischer Methoden, IR-Spektroskopie und mittels HPLC auf ihre Reinheit hin untersucht. Der Vergleich von HPLC- und IR-Spektren, sowie die Lagen der Röntgen-Short-spacings deuten darauf hin, daß es sich bei den Verunreinigungen vorwiegend um höhere oder niedrigere Homologe der Triglyceride handelt, möglicherweise z.T. auch um gemischtkettige. In sehr geringem Maße sind auch freie Fettsäuren beteiligt.

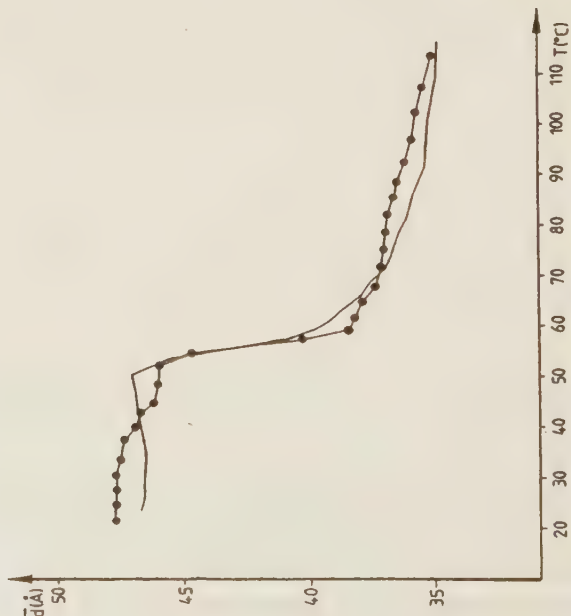
In den meisten Fällen sind die Verunreinigungen so gering, daß ihre Art und ihr Ausmaß ohne größeren Aufwand nur geschätzt werden kann (in der Größenordnung bis zu etwa 1 %). Von Trimyristin und Tristearin standen neben diesen reinen Ausgangsverbindungen auch weniger reine Substanzen zur Verfügung. Von letzteren enthält das Trimyristin (rekrist.) etwa 27 % Tripalmitin. Tristearin ("purum") enthält etwa 25 % Tripalmitin und etwa 28 % Stearinsäure. Tricaprin lag im Reinheitsgrad nur "technisch rein" vor. Es enthält ca. 30 % einer kürzerkettigen Verbindung, wahrscheinlich Tricaprylin (C_8 -Ketten).

In den folgenden Abbildungen (57 und 58 a-f) ist das temperaturabhängige Verhalten der verunreinigten Trimyristin- und Tristearinkomplexe mit dem der entsprechenden Komplexe mit reinen Triglyceriden verglichen.

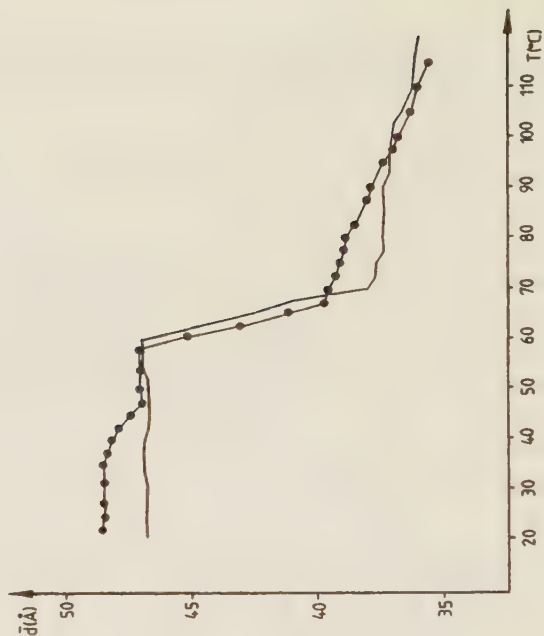
Es fällt sofort auf, daß bei den Komplexen mit verunreinigtem Trimyristin (= Trimyristin/Tripalmitin-Komplexe) im unteren Temperaturbereich der β -Phase die Schichtabstände deutlich erhöht sind gegenüber den reinen Trimyristinkomplexen. Mit steigender Temperatur sinkt der Schichtabstand sprunghaft auf einen Wert, der ähnlich oder nur wenig höher ist als im Komplex mit reinem Trimyristin. Offensichtlich kann sich bei niedrigeren Temperaturen der Einfluß der längeren Tripalmitinketten stark auswirken. Ab einer bestimmten Temperatur

Abb. 57: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Komplexen mit verunreinigtem Trimyristin (Verunreinigung: ca. 27 % Tripalmitin). Die durchgezogene Kurve ohne eingetragene Meßpunkte gibt das Verhalten des entsprechenden Komplexes mit reinem Trimyristin (ca. 99 %) an.

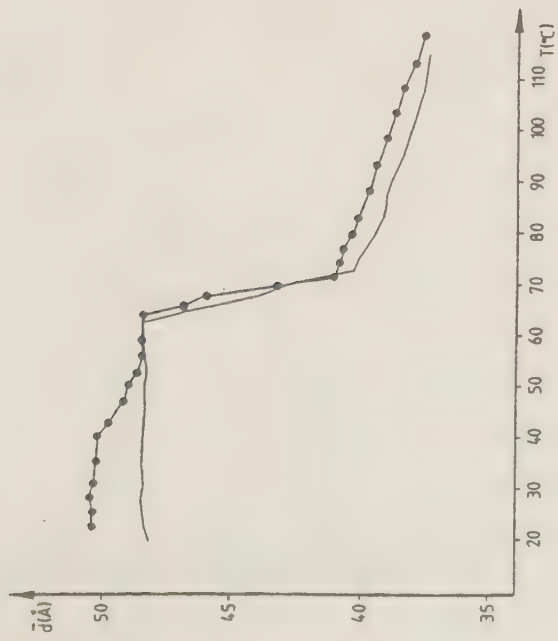
a) Dodecylammonium-Beidellit



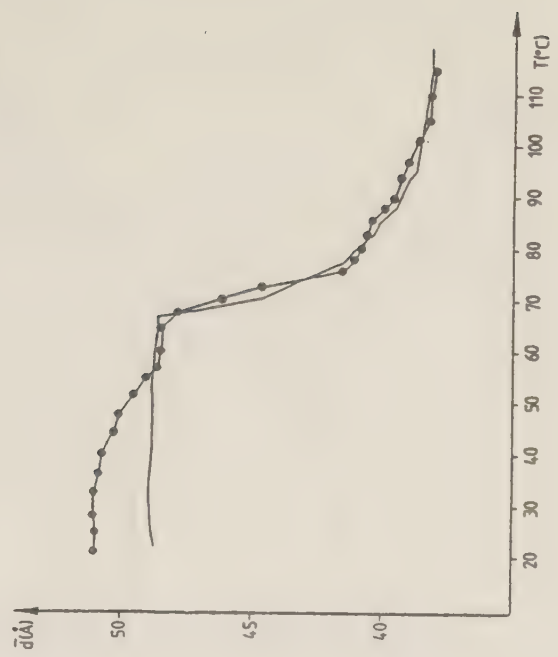
b) Tetradecylammonium-Beidellit



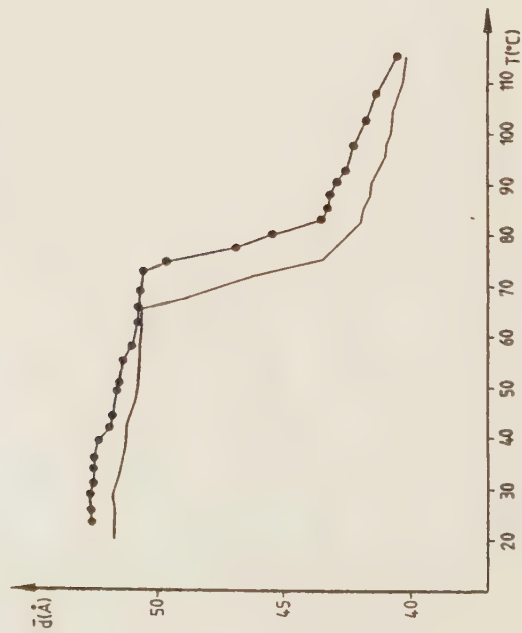
c) Hexadecylammonium-Beidellit



d) Octadecylammonium-Beidellit



e) Eicosylammonium-Beidellit



f) Docosylammonium-Beidellit

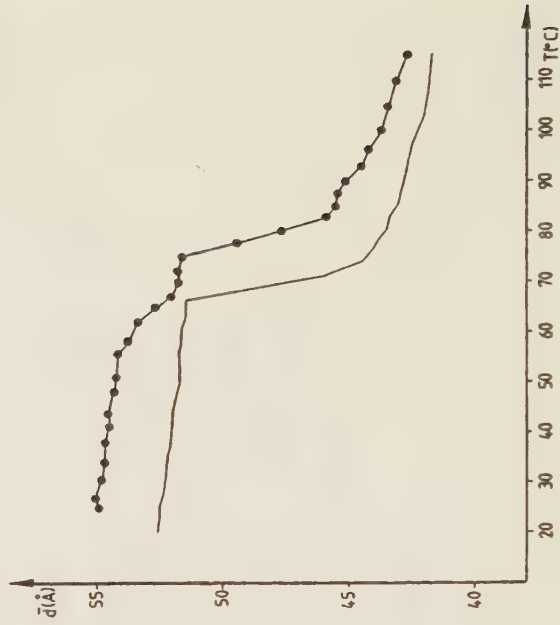
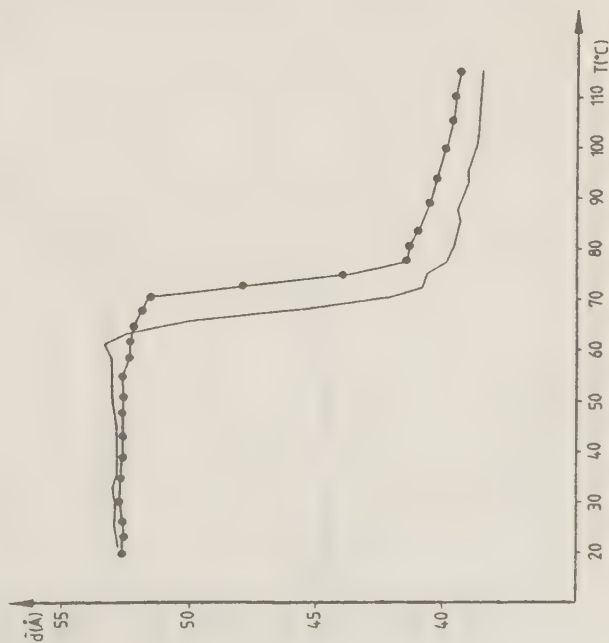
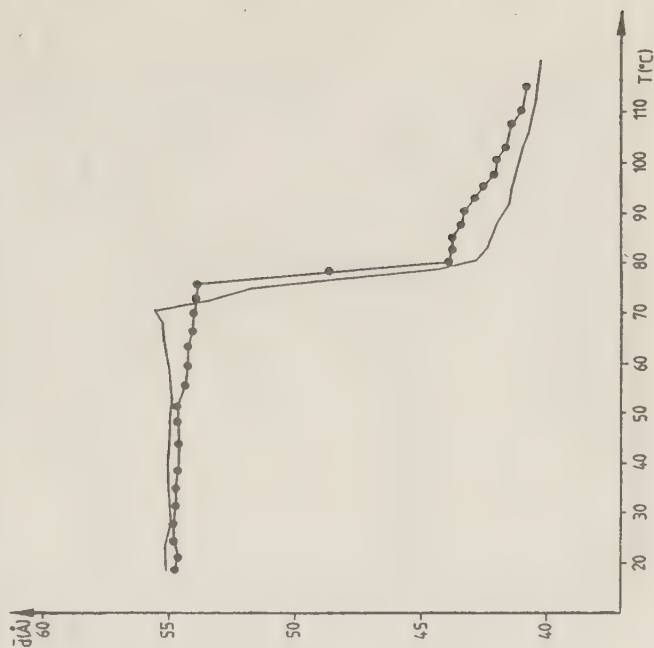


Abb. 58: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Komplexen mit verunreinigtem Tristearin (Verunreinigung: ca. 25 % Tripalmitin und ca. 28 % Stearinsäure). Die durchgezogene Kurve ohne eingetragene Meßpunkte gibt das Verhalten des entsprechenden Komplexes mit reinem Tristearin (ca. 99 %) an.

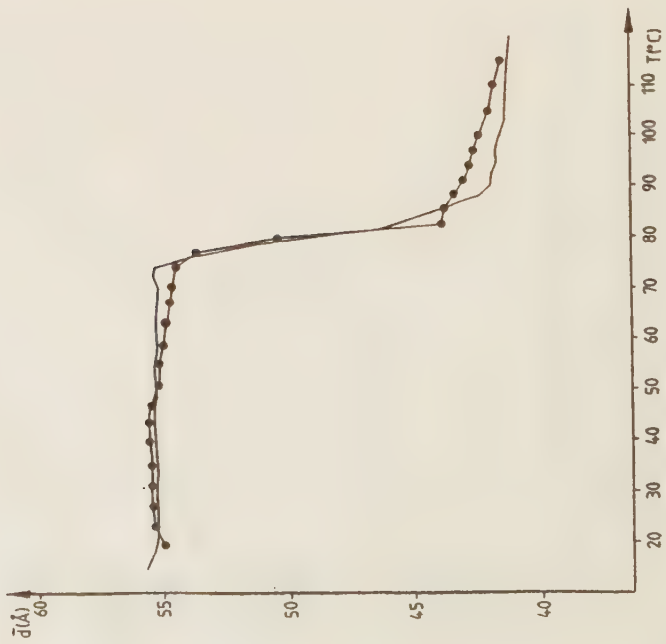
a) Tetradecylammonium-Beidellit



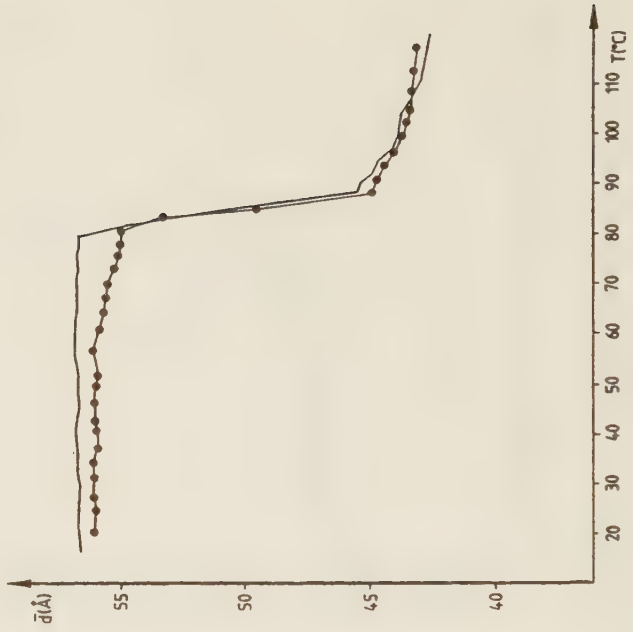
b) Hexadecylammonium-Beidellit



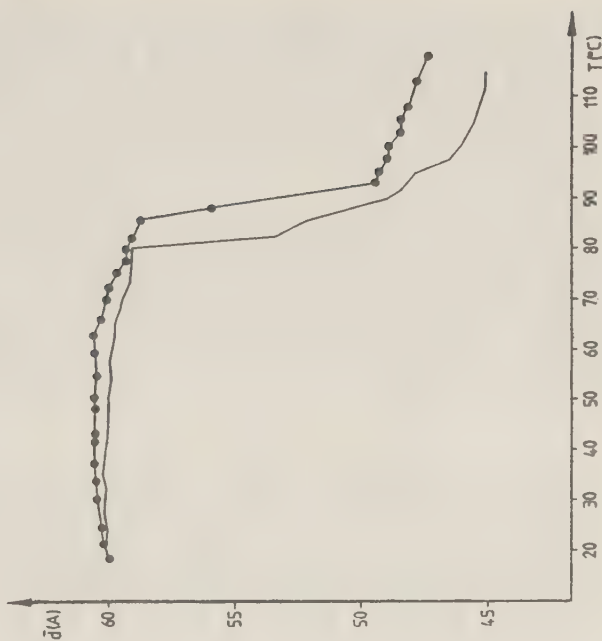
c) Octadecylammonium-Beidellit



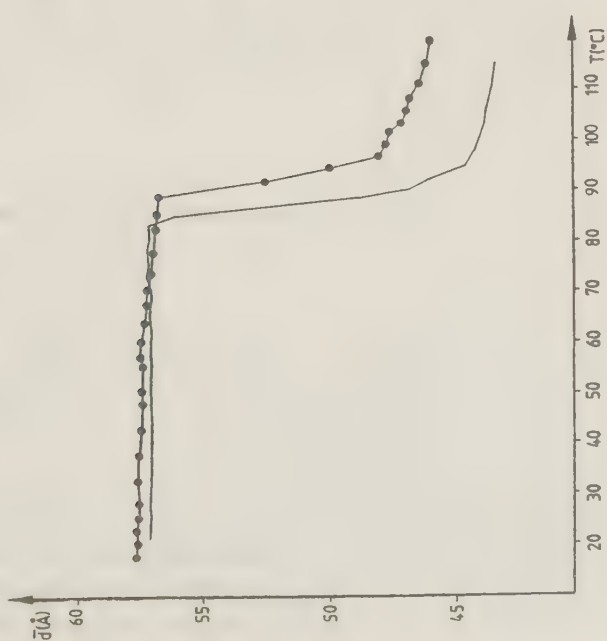
d) Eicosylammonium-Beidellit



f) Tetracosylammonium-Beidellit



e) Docosylammonium-Beidellit



passen sie sich aber an die in der Überzahl vorhandenen Trimyristinketten an, wahrscheinlich durch Einbau von Kinken oder durch Verzahnen in der Schichtzwischenraummitte. Die β/α -Umwandlungstemperaturen sind bei Dodecyl- und Tetradecylammonium-Beidellit durch den Tripalmitinanteil etwas erniedrigt, bei Eicosyl- und Docosylammonium-Beidellit dagegen deutlich erhöht. Bei den kürzeren Kationen scheint der Einbau der längeren Tripalmitinmoleküle die Packungsdichte massiver zu stören. Bei längeren Kationen wirkt sich ein längeres Triglyceridmolekül dagegen positiv auf die Packungsdichte aus, weil dadurch der Schichtzwischenraum besser ausgefüllt werden kann.

Da zur Herstellung der Komplexe ein größerer Überschuß an Triglycerid eingesetzt wurde, könnte auch eine teilweise Entmischung aufgetreten sein. Diese sollte sich vor allem in den Komplexen mit den längeren Alkylketten auswirken, weil die Triglyceride mit den höheren Molekulargewichten in der Regel fester gebunden werden.

Die Schichtabstände der α -Phasen sind meist wenig verändert; in einigen Fällen sind sie etwas höher als bei den reinen Trimyristinkomplexen.

Eine Entmischung bei der Herstellung könnte sich bei den Komplexen mit verunreinigtem Tristearin noch stärker auswirken, weil hier neben Tripalmitin noch Stearinsäure vorhanden ist. Für eine teilweise Entmischung spricht, daß die Schichtabstände der β -Phasen mit verunreinigtem und reinem Tristearin ähnlich sind. Erwartungsgemäß führt die kürzerkettige Verunreinigung zu etwas niedrigeren Schichtabständen (ca. $0.5 \text{ \AA}$), vor allem bei β_{ω} (ca. $1-2 \text{ \AA}$).

Die Umwandlungstemperaturen sind in allen Fällen höher. Dies könnte bei den Komplexen von Tetradecyl- bis Eicosylammonium-Beidellit damit zusammenhängen, daß der Einbau von Tripalmitin die Packungsdichte im Schichtzwischenraum erhöhen könnte. In den Docosyl- und Tetracosylammonium-Beidellitkomplexen müßten aber mit Tripalmitin größere Hohlräume entstehen.

Trotzdem ist auch hier die Umwandlungstemperatur leicht erhöht gegenüber den Komplexen mit reinem Tristearin. Möglicherweise wirkt sich hierbei ein zusätzlicher Einbau von Stearinsäure aus; damit könnte ähnlich wie mit den Kationen die Gesamtstruktur stabilisiert werden.

Besonders auffallend ist in den Komplexen mit verunreinigtem Tristearin, daß die α -Phasen durchwegs deutlich höhere Schichtabstände haben als die reinen Tristearinkomplexe. Mit Tristearin und Tripalmitin allein kann dieses Phänomen nicht erklärt werden. Es liegt nahe, auch dafür die Stearinsäure verantwortlich zu machen.

Bei den Tricaprinkomplexen liegen die d-Werte der β -Phasen meist etwas niedriger als man von den höheren Homologen her extrapolieren würde. Die Umwandlungstemperaturen $T_{\beta/\alpha}$ erstrecken sich über ein relativ breites Intervall, so daß genauere Aussagen ohne Vergleichswerte mit reinen Komplexen wenig sinnvoll erscheinen.

1. 11. Abschließende Betrachtung der Triglyceridkomplexe
im Vergleich zu Literaturergebnissen

Zusammenfassend ergeben sich folgende grundlegende Strukturmerkmale für die Anordnung der Alkylketten im Schichtzwischenraum der Triglyceridkomplexe:

1. In den β -Phasen sind die Alkylketten unter $55-56^\circ$ zur Silicatschicht geneigt. Sie sind in all-anti-Konformation angeordnet und bilden bimolekulare Schichten.
2. Die Glycerolreste liegen flach auf der Silicatschicht. Sie nehmen im Schichtzwischenraum jeweils eine Höhe von ca. $3.2 \text{ \AA}$ ein.
3. Der Flächenbedarf pro Triglyceridmolekül beträgt in den β -Phasen etwa $82 \text{ \AA}^2$, mindestens aber $69 \text{ \AA}^2$.
4. Alle untersuchten Triglyceridkomplexe mit Ausnahme der der Tricaprin-Komplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten erleiden bei höherer Temperatur eine Phasenumwandlung, die mit einer starken Erniedrigung des Schichtabstandes und der Packungsdichte verbunden ist (β/α -Umwandlung).
5. Die Umwandlungstemperaturen $T_{\beta/\alpha}$ sind stark abhängig von der Länge des Kations im Vergleich zur Länge des Triglyceridmoleküls, und damit von der Fehlordnung und Packungsdichte im Schichtzwischenraum. Sie stehen in keinem Zusammenhang mit den Schmelzpunkten der freien Triglyceride. Selbst für annähernd gleiche Länge von Kation und Triglyceridmolekül liegt $T_{\beta/\alpha}$ um etwa $10-25^\circ \text{C}$ höher.
6. Der Übergang in die α -Phase dürfte über Konformationsänderungen in den Ketten zumindest eingeleitet werden. Es bildet sich durch Neuordnung zunächst eine Gauche-blockstruktur.
7. Mit steigender Temperatur bildet sich aus dieser Gauche-blockstruktur der α -Phasen wahrscheinlich eine Anordnung, in der die Alkylketten der Triglyceridmoleküle wieder all-anti-Konformation haben, jetzt aber mit einem

Neigungswinkel von ca. 31° zur Silicatschicht. Der bimolekulare Aufbau im Schichtzwischenraum bleibt auch dabei erhalten.

8. In den α -Phasen benötigen die Triglyceridmoleküle Grundflächen von etwa $130 \text{ \AA}^2$, mindestens aber $83\text{--}98 \text{ \AA}^2$.
9. Im Schichtzwischenraum der Beidellitkomplexe treffen in den β -Phasen auf eine Kationkette etwa 2.9 Fettsäureketten bzw. knapp 1 Triglyceridmolekül. In den α -Phasen beträgt das Verhältnis von Alkylkationketten zu Triglyceridmolekülen ungefähr 1 : 0.5.

In der β -Form der Komplexe sind die Alkylketten stärker zur Silicatschicht geneigt als in den β - und β' -Formen der freien Triglyceride zu den Bilayerebenen. Es handelt sich offensichtlich um prinzipiell unterschiedliche Strukturen. Auch die α -Formen unterscheiden sich deutlich. Bei den freien Triglyceriden liegt die Umwandlungstemperatur in die flüssig-kristalline α -Form kurz unterhalb des Schmelzpunktes des freien Triglycerids. Röntgenstudien an unterkühlten freien Triglyceriden in der α -Form weisen auf relativ ungeordnete Strukturen hin, in denen aber die Ketten bevorzugt senkrecht zur Bilayerebene bzw. zur Ebene der Glycerolreste orientiert sind. In den α -Phasen der Silicatkomplexe handelt es sich dagegen um ziemlich gut geordnete Strukturen mit stark geneigten Ketten. Derartige Neigungswinkel wurden an freien Triglyceriden noch nicht beobachtet.

Für den Flächenbedarf der Triglyceride werden in der Literatur nur zum Teil ähnliche Werte angegeben. Für β -Tristearin findet man einen Flächenbedarf von $64 \text{ \AA}^2$ bzw. $72.5 \text{ \AA}^2$ pro Molekül (187, 220). Die in den Komplexverbindungen erhaltenen Flächenwerte ergeben pro Kette sehr viel höhere Grundflächen ($23.1 \text{ \AA}^2$ bzw. $27.3 \text{ \AA}^2$ pro Kette) als prinzipiell in dicht gepackten langkettigen Verbindungen allgemein gefunden werden ($18.2\text{--}19.5 \text{ \AA}$). Der Flächenbedarf pro Kette im flüssig-kristallinen Zustand langkettiger Verbindungen wird

mit etwa $28 \text{ \AA}^2$ angegeben (218). Dieser Wert könnte mit den hier gefundenen β -Phasen-Flächen verglichen werden. Es ist aber nicht anzunehmen, daß die Struktur der α -Phasen der Triglyceridkomplexe einem flüssig-kristallinen Zustand nahe kommt.

Die Unterschiede beruhen wahrscheinlich darauf, daß in den freien Triglyceriden "Stimmgabel"- oder "h"-Konformationen vorliegen, die Glycerolreste also in der Mitte der "Bilayer-schicht" liegen. In den Silicatkomplexen haben die Glyceridmoleküle dagegen all-cis-Konformation; es werden echte Bilayerstrukturen mit Glycerolverbänden zu beiden Seiten ausgebildet. Daher erscheint es sinnvoller für einen Vergleich des Flächenbedarfs Meßergebnisse von Triglyceriden heranzuziehen, welche als Monolayer auf Wasser gespreitet sind (113, 218-220, 226). Allerdings sind Untersuchungen an derartigen Schichten mit prinzipiellen technischen Schwierigkeiten verbunden. Daher liegen nur sehr vereinzelt genauere Aussagen vor und auch diese müssen mit einem gewissen Vorbehalt angesehen werden. T. BURSH et al. (219) geben z.B. für Tripalmitin-Monolayers auf Wasser im kondensierten Zustand Flächenwerte von nur $58-60 \text{ \AA}^2$ pro Molekül an. Diese Werte deuten auf sehr dichte Kettenpackungen hin; die Ketten müßten dabei annähernd senkrecht zur Wasseroberfläche orientiert sein. Bei höheren Temperaturen werden sehr viel größere Flächen berichtet (bei 55°C : $A \approx 115 \text{ \AA}^2$), entsprechend dem größeren Flächenbedarf in der flüssig-kristallinen Phase.

Auch DERVICHIAN (113, 226) stellt für Triglycerid-Monolayer im festen Zustand bei niedrigen Temperaturen ($T < T_1$) einen Flächenbedarf von nur $63 \text{ \AA}^2$ pro Molekül fest. Bei höheren Temperaturen erfolgt ein Übergang in eine "kondensierte flüssige" Phase ($T_1 < T < T_2$). In diesem Zustand benötigen die Moleküle bereits Flächen von $70-71 \text{ \AA}^2$. Bei T_2 findet dann ein Übergang in eine "expandierte" Phase statt; der Flächenbedarf erhöht sich auf $92-93 \text{ \AA}^2$. Schließlich erfolgt kurz vor dem Schmelzpunkt, bei T_3 , die eigentliche große Phasenumwandlung in den flüssig-kristallinen Zustand mit

einer Zunahme des Flächenbedarfs auf 112-113 Å². Größenordnungsmäßig sind die drei höheren Flächenwerte gut mit den hier gefundenen Werten vergleichbar. Es könnte sich daher um ähnliche strukturelle Verhältnisse handeln: die kondensierte Monolayer würde dann der β -Phase der Triglyceridkomplexe entsprechen; die flüssig-kristalline Monolayerphase müßte mit der α -Phase der Komplexe verglichen werden.

Der Vergleich wird aber auch von der Silicatseite her eingeschränkt. Die n-Alkylammoniumkationen in den Schichtsilicatkomplexen sind relativ starr fixiert. Sie haben einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Struktur; möglicherweise wird die Struktur im Schichtzwischenraum durch die Kationen sogar zum Teil bestimmt, indem diese den Triglyceridmolekülen den Neigungswinkel von 55-56° aufzwingen.

2. Komplexverbindungen von n-Alkylammonium-Montmorilloniten mit Lecithinen

2.1. Literaturübersicht

Entsprechend ihrem amphiphilen Charakter haben Phospholipide eine hohe Tendenz, sich spontan zu geordneten, i.a. lamellaren Bilayerstrukturen zusammenzulagern. Sie sind neben den Proteinen die wichtigsten Bestandteile von biologischen Membranen und treten im allgemeinen in unterschiedlicher Mischung in diesen Biomembranen auf. Die Fettsäurereste variieren dabei in Kettenlänge und Sättigungsgrad; besonders häufig vertreten sind Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Oleinsäurereste. Die Membranen enthalten die Lipide, zumindest in großen Bereichen, als zentrale Bilayer.

Die Funktion von biologischen Membranen wird zu einem großen Teil durch das Phasenverhalten der Lipide bestimmt (18, 43, 112, 120, 227, 228). Aufbau und Eigenschaften der Membranen können daher nur verstanden werden, wenn das Strukturverhalten der Lipide bekannt ist. Voraussetzung zum Verständnis des Gesamtverhaltens und der Funktionseigenschaften der komplexen Membranlipide ist die Kenntnis ihrer molekularen Konformationen und Wechselwirkungen. Daher ist in den letzten Jahren dem Phasenverhalten der Lipidbilayer große Aufmerksamkeit geschenkt worden. Besonders umfangreich wurden wässrige Dispersionen von Phospholipiden untersucht, weil sie den Biomembranen am ähnlichsten erscheinen; auch diese befinden sich in einer wässrigen Umgebung. Es wurde gezeigt, daß das Phasenverhalten der Lipid-Dispersionen ähnlich dem in Biomembranen ist (229).

Im Vergleich zu den Triglyceriden ist der polare Molekülteil der Lecithine größer und stärker hydrophil. Er setzt sich zusammen aus Kopfgruppe (= Cholinrest und Phosphatgruppe), Glycerolteil und Carboxylestergruppen. Der hydrophobe Teil besteht aus den beiden Fettsäureketten.

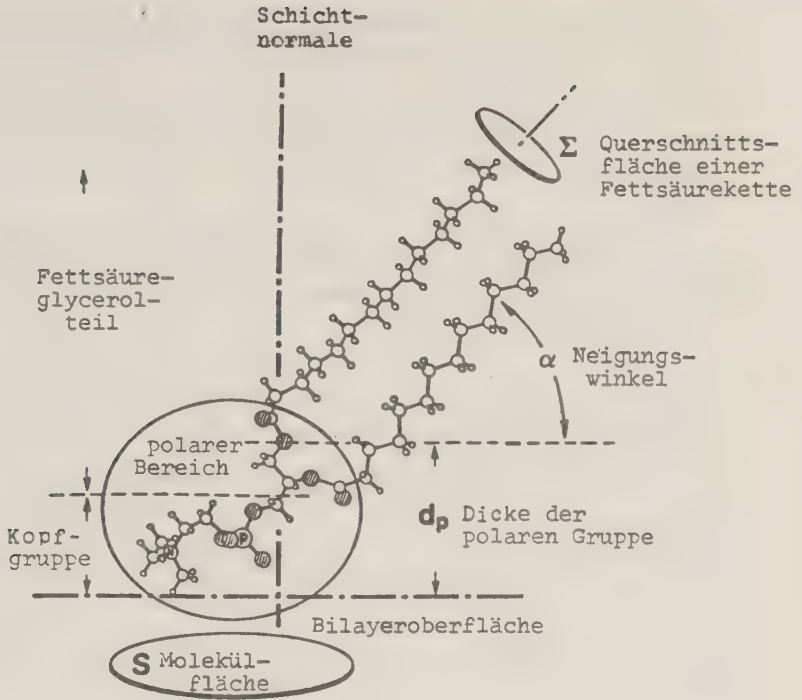


Abb. 59: Konformation der Lecithinmoleküle entsprechend der Kristallstruktur von Dimyristoyl-phosphatidylcholin (112, 230)

Zur genaueren Betrachtung werden in der Literatur folgende Strukturparameter und Kennzeichnungen verwendet (vgl. Abb.):

- a) Die Dicke der polaren Gruppe d_p ; sie repräsentiert die Dicke des hydrophilen Molekülteils von der Bilayeroberfläche bis zum weitest entfernten Estersauerstoff (ohne

Carbonylgruppen). In dieser Dicke ist die Carbonylgruppe und eine CH_2 -Gruppe des ersten Fettsäurerestes mit enthalten.

- b) Die Dicke des Dipols (Kopfgruppe) d_K zwischen Bilayeroberfläche und Mitte der ersten C-C-Bindung des Glycerolrestes.
- c) Der Flächenbedarf S eines Moleküls auf der Oberfläche.
- d) Die Querschnittsfläche Σ einer Fettsäurekette senkrecht zur Kettenachse.
- e) Der Neigungswinkel α der Kettenachsen bezüglich der Bilayeroberfläche. In der Literatur wird häufig der Winkel zwischen Kettenlängsachse und Schichtnormale angegeben.

Die letzten drei Parameter sind miteinander durch die allgemeine Beziehung $S \sin \alpha = n \Sigma$ verbunden, wobei n die Anzahl von Alkylketten pro Lipidmolekül angibt (bei Lecithinen ist $n = 2$; bei Triglyceriden ist $n = 3$).

Wie bei den Glyceriden sind auch hier Einkristalle nur sehr schwer erhältlich. Daher liegt bisher nur eine vollständige Strukturanalyse vor, und zwar die von Dimyristoyl-Lecithin (DML) (230). Zum Vergleich kann aber auch die 1974 von HITCHCOCK aufgeklärte Struktur des Dilauroyl-Cephalin (231) und die seit 1966 bekannte Struktur von L- α -Glycerylphosphorylcholin (232) herangezogen werden.

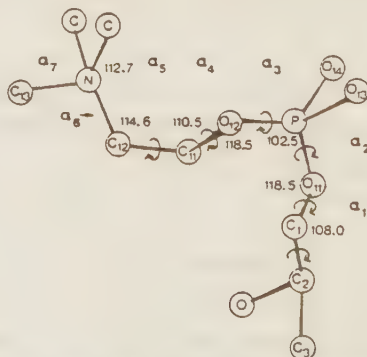


Abb. 60: Molekularer Bau von L- α -Glycerylphosphorylcholin (232)

In der Bilayerstruktur der Phospholipide sind die Alkylketten gestreckt und zueinander parallel angeordnet. In DML beträgt der Neigungswinkel zur Bilayeroberfläche 78° . Der polare Rest ist aufgerichtet, aber der P-N -Dipol ist annähernd parallel zur Bilayerfläche orientiert.

Wie viele andere langkettige Amphiphile bilden auch die Phospholipide mehrere polymorphe Formen, die sich anhand der "long spacings" und vor allem der "short spacings" unterscheiden lassen (233). Die Kristallform der Lipide hängt dabei ab vom Ausmaß der Wechselwirkung zwischen den Ketten und den polaren Resten. Die resultierende Bilayerstruktur wird durch die Kettenlänge und die Art des polaren Restes bestimmt (114, 233). Einzelne Formen sollen durch unterschiedliche Präparierung erhältlich sein (234). Andere entstehen in Abhängigkeit von der Temperatur durch charakteristische Packungsänderungen (thermotroper Mesomorphismus). Dies bedeutet, daß die Phospholipide beim Erwärmen von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt verschiedene Phasenumwandlungen eingehen (18, 114, 235).

Auch in wässriger Dispersion bilden die Phospholipide Strukturen, in denen Bilayer enthalten sind, wie z.B. in den Lecithinvesikeln und Liposomen (18, 112, 114, 235, 236). Hier liegen mehr oder weniger regelmäßige kugelige Gebilde vor, die durch mehrere, im Grenzfall eine einzige Bilayerschicht abgegrenzt sind. Die Krümmung wird durch geringe Unterschiede in der äußersten und innersten Bilayer bedingt. Bei Wassergehalten von 20 % aufwärts werden Gebilde mit nur einer einzigen Bilayerschicht bevorzugt.

Mit zunehmendem Wassergehalt (Quellen) nimmt die Bilayer in ihrer Dicke ab, weil sie sich dabei lateral ausdehnt (18, 113, 237, 238, 239). Wie im dreidimensionalen kristallinen Zustand sind auch hier temperaturabhängige Phasenumwandlungen festzustellen, die zusätzlich vom Wassergehalt beeinflusst werden (lyotroper Mesomorphismus).

Allen Phospholipiden gemeinsam ist eine temperaturabhängige reversible Umwandlung von einem geordneten kristallinen Zustand (Gelpase) in einen weniger geordneten (flüssig-kristallinen) Zustand (111, 115, 236, 240-242). Die Strukturen sind dabei abhängig von der Art des Phospholipids; sie resultieren aus der Balance der Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben und den hydrophilen Teilen.

Wasserfreie Lecithine sind nur unter extremen Bedingungen erhältlich (28); normalerweise kristallisieren sie selbst aus sehr wasserarmem Lösungsmittel als Monohydrate (243), d.h. sie sind sehr hygroskopisch. Pro mol Lecithin können bis zu 12 mol H_2O fester gebunden werden (114). Die Hydratation ist prinzipiell auf den polaren Bereich beschränkt, hauptsächlich ist aber die Phosphodiestergruppe betroffen (244, 245). Für das temperaturabhängige Verhalten sind aber nur die ersten 4-5 Wassermoleküle ausschlaggebend; sie sind besonders fest gebunden und bestimmen die Beweglichkeit der Phosphatgruppe (246, 247).

Mit zunehmendem Wassergehalt nimmt die Temperatur der Umwandlung von der kristallinen Phase (Gelpase) in die flüssig-kristalline Phase auf einen Grenzwert ab, bedingt durch eine Lockerung der ionischen Struktur und damit durch die Reduktion der Dispersionskräfte zwischen den Ketten (18, 112). Wie bereits erwähnt, wird dabei die Lipidbilayer dünner; bei Dipalmitoyl-Lecithin (DPL) nimmt sie z.B. von 45.9 Å auf 34 Å ab (121). Die Umwandlung erfolgt in einer mehr oder weniger breiten Umwandlungsphase (19, 248), wahrscheinlich über eine Reihe von Zwischenzuständen. Obwohl diese Umwandlung häufig als "Kettenschmelze" gesehen wird, kann sie damit nicht wie ein konventionelles Schmelzen diskontinuierlich erfolgen. Sie verläuft wahrscheinlich mehrstufig.

In Abhängigkeit von der Temperatur werden insgesamt drei Phasenübergänge beobachtet, die weit unterhalb der Schmelzpunkte der jeweiligen Lecithine liegen und deren Auftreten zum Teil abhängig vom Wassergehalt ist.

Der erste davon (sub-Transition = Sub-T) liegt je nach Kettenlänge im Bereich von etwa 0 °C - 28 °C und wurde erst 1980 von CHEN et al. (107) charakterisiert. Die beiden anderen (pre-Transition = Pre-T und Main-Transition = Main-T) sind schon länger bekannt und erscheinen bei höheren Temperaturen. Der Übergang Main-T mit der höchsten Umwandlungstemperatur entspricht der Umwandlung von Gel-phase in flüssig-kristalline Phase. Er wurde bereits 1967 von CHAPMAN nachgewiesen und wird von ihm auch als Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung eingeführt (28, 108, 120, 249). Pre-T (früher auch "lower T") erscheint etwa 3-22 °C unterhalb Main-T. Die damit verbundene Volumenänderung ist geringer und die Umwandlung langsamer. Bei zu raschem Abkühlen wird Pre-T erst bei niedrigeren Temperaturen beobachtet (Hysterese) (108, 109, 114, 240, 250-252). Derartige Hystereseerscheinungen sind bei Sub-T noch deutlicher ausgeprägt. Dies wird mit einer abnehmenden Größe der kooperativ gekoppelten Einheiten beim Phasenübergang (107, 252, 253) erklärt und ist wie bei anderen fest $\rightleftharpoons$ flüssig-Übergängen geradezu charakteristisch.

In der Einteilung und Nomenklatur folgt man meist dem Vorschlag von LUZZATI (254). Die meisten Phasen sind lamellar und enthalten eine Lipidbilayer pro Identitätsperiode (L- und P-Phasen). Man differenziert nach der Ordnung solcher Schichten zueinander und nach der Ordnung der Alkylketten zueinander innerhalb der Bilayer und zwischen benachbarten Bilayer. Bei dieser Alkylkettenpackung spielt auch ihre Konformation eine wichtige Rolle.

Man unterscheidet folgende vier Fälle für die Kettenorientierung (108, 236):

1. β -Konformation ($L\beta$);

Die Ketten haben all-anti-Konformation und sind zueinander parallel, aber senkrecht zur Bilayeroberfläche orientiert. Diese Anordnung tritt meist bei Lipiden mit unterschiedlichen Fettsäureketten, geringem Wassergehalt und niedrigen Temperaturen auf.

2. β' -Konformation ($L\beta'$, $P\beta'$);

Die Ketten sind ähnlich wie in der β -Konformation angeordnet, aber geneigt. Man findet diese Anordnung bevorzugt bei Lecithinen mit gleichen Fettsäureketten; der Wassergehalt kann dabei variieren.

3. δ -Konformation ($L\delta$, $P\delta$);

Hier bilden die Ketten wahrscheinlich Helices mit 3.4 CH_2 -Gruppen pro Umdrehung; die Längsachsen der Helices stehen senkrecht auf der Bilayerebene. Man findet diese Konformation in wasserfreien Lecithinen bei etwas höheren Temperaturen.

4. α -Konformation ($L\alpha$);

Die α -Konformation wird oberhalb der Temperatur Main-T gebildet. Diese Temperatur hängt etwas vom Wassergehalt ab. In diesem sogenannten flüssig-kristallinen Zustand sind nur noch die polaren Gruppen geordnet. Die Alkylketten haben aber noch Vorzugsorientierung senkrecht zur senkrecht zur Bilayeroberfläche. Dieser Zustand soll am meisten dem in biologischen Membranen ähneln (114, 255).

Bei der Zuordnung dieser unterschiedlichen Konformationen und Phasen zu den drei Phasenübergängen (Sub-T, Pre-T und Main-T) sind sich die verschiedenen Autoren nicht ganz einig. Die Konformationen β und β' entsprechen dem bisherigen kristallinen bzw. gelartigen Zustand, α dem flüssig-kristallinen Zustand. Man muß prinzipiell zwischen hydratisierten und wasserfreien Systemen unterscheiden.

Die drei Phasenübergänge sind auch stark abhängig von der Konformation der polaren Gruppe. Die stark kohäsiven elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den polaren Gruppen der Phospholipide stabilisieren die verschiedenen Phasen und bedingen auch die hohen Schmelzpunkte ($>200^\circ\text{C}$). Der laterale Platzbedarf der Kopfgruppe, der sich mit Temperatur und Solvationszustand ändert, beeinflusst auch die Packung der Fettsäureketten (233): bei kleinem Platzbedarf ist die β -Phase mit senkrecht stehenden Ketten bevorzugt, bei großem Platzbedarf dominiert die β' -Form mit geneigten Ketten.

Es wird damit trotz des zu großen Flächenbedarfs des Phosphatidylcholinrestes verglichen mit den Querschnittsflächen der Ketten eine dichte Packung erreicht (114). Bei wasserfreien Lecithinen sind die polaren Gruppen weitgehend parallel zur Bilayer orientiert: $d_p = \text{ca. } 8 \text{ \AA}$ (114, 234). Dieser Endgruppenbeitrag bleibt weitgehend konstant beim Erhitzen bis zur flüssig-kristallinen Form ($L\alpha$). In hydratisierten Lecithinen können sich die polaren Reste etwas aufrichten; d_p wird dann ca. 11–12 $\text{\AA}$. Die dipolare Kopfgruppe (P–N –Dipol) soll aber unabhängig vom Wassergehalt nahezu parallel zur Bilayer bleiben (29, 111, 112, 114, 256–258). Wegen der freien Drehbarkeit um die erste C–C –Bindung des Glycerolrestes sind im stark solvatisierten Zustand mehrere Anordnungen möglich. Über Details dazu gibt es viele Spekulationen, die experimentell nur wenig gesicherte Grundlagen haben.

Im wasserfreien Zustand benötigt der polare Rest eine Grundfläche von etwa 47–50 $\text{\AA}^2$; dies liegt an der oberen Grenze für zwei senkrecht stehende Alkylketten, die in Van der Waals-Kontakt bleiben sollen. Es könnte laterale Wechselwirkungsenergie gewonnen werden durch den Einbau von Kinken oder durch eine leichte Verkippung der polaren Reste.

Lecithin-Monohydrate und Lecithine in $L\beta'$ -Gelphasen zeigen dagegen geneigte Ketten. Hier ist eine planare, unverzahnte Anordnung der polaren Reste möglich. Ausserdem ist dadurch beim Übergang (Main-T) in den flüssig-kristallinen Zustand $L\alpha$ eine thermotrope Expansion der Kettenmatrix möglich, ohne daß das Kopfgruppengitter verändert wird. In der $L\alpha$ -Phase wird mit ca. 50 $\text{\AA}^2$ bereits die größtmögliche Grundfläche für die polare Gruppe erreicht. Bei Anwesenheit von Wasser im Überschuß dehnt sich die Grundfläche pro Lecithinmolekül dennoch auf 60–70 $\text{\AA}^2$ aus. Ab 55 $\text{\AA}^2$ besteht kein Kontakt mehr zwischen den Molekülen. Die trotzdem noch relativ große Stabilität wird erklärt durch Überbrückung der Zwischenräume mit H_2O -Molekülen (112) ("spacer molecules").

Für die Phasenumwandlung spielt auch die Art und Kettenlänge der Fettsäurereste eine Rolle. Zwischen kurzen Ketten ist weniger Van der Waals-Wechselwirkung möglich; der Beitrag zur Stabilisierung der Bilayer ist schwächer. Damit haben die Ketten schon unterhalb der Umwandlung größere Bewegungsfreiheit (259). Hinsichtlich der Kettenart spielen vor allem Doppelbindungen eine große Rolle. Je mehr Doppelbindungen enthalten sind, umso niedriger ist die Umwandlungstemperatur (123, 259).

Die Umwandlungen werden ausserdem beeinflusst durch den Einbau von Fremdkomponenten (19, 120, 260).

Das Modell der Kettenschmelze als Ursache für Main-T ist in der Literatur lange Zeit allgemein akzeptiert worden (z.B. 235). Schon 1971 hat TRÄUBLE jedoch auf Widersprüche hingewiesen (261, 262). So ist z.B. die Volumenzunahme an Main-T von DPL deutlich kleiner ($\Delta V/V \approx 1.4\%$) als bei vergleichbaren Kohlenwasserstoffverbindungen wie Palmitinsäure oder Tripalmitin. Ebenso ist die Entropiezunahme ΔS pro CH_2 -Gruppe erheblich kleiner als bei n-Alkanen oder Triglyceriden. Damit ist das alte Modell eines Übergangs von oszillierenden in frei rotierende Alkylketten hier nicht haltbar. Die Rotation der Ketten erklärt auch nicht die beobachtete Kettenverkürzung. TRÄUBLE schließt auf die Bildung von Kinken, die bereits von DERVICHIAN 1949 vorgeschlagen wurden (9) und von PECHHOLD später auch für Polymere postuliert wurden. TRÄUBLE schlägt die Bildung von Kinken bereits unterhalb des Main-T vor; in der α -Phase, nach der Umwandlung, soll dann die maximale Kinkenkonzentration erreicht sein. In seinem Modell beschreibt er die Kinken als mobile Strukturdefekte, die als intrinsive Carrier die Diffusion von Molekülen durch die Bilayermembran zumindest erleichtern können.

Dieses Kinkmodell wird in den folgenden Jahren zunehmend aufgegriffen (263-268). Man diskutiert sogar auch für die Änderungen an Pre-T und Sub-T die Bildung von solchen Rotationsisomeren als Ursache (265). Untersuchungen mittels

Temperatur-Sprung-Methoden (248, 269) deuten an, daß der Phasenübergang in mehreren Schritten erfolgt. In einem sehr schnellen Schritt wird demnach zuerst die Kinke gebildet. Das führt zu einer lokalen Schrumpfung und Verdichtung, weil sich die Umgebung in der kurzen Zeit nicht anpassen kann. Der Gleichgewichtszustand wird dann erreicht, indem das System über langsame kooperative Schritte expandiert. Nach diesem Modell soll die Umwandlung über eine komplexe Übergangsphase verlaufen unter Ausbildung mehrerer Zwischenzustände.

Da Biomembranen sehr komplex aufgebaut sind und neben Proteinen auch Cholesterol und andere Fremdkomponenten enthalten, wurden auch derartige Einflüsse untersucht. Es ist allgemein festzustellen, daß bis zu einem bestimmten Prozentsatz Fremdmoleküle wie z.B. Cholesterol, n-Alkanole oder Carbonsäuren in die Bilayerstruktur eingebaut werden (122, 235, 260, 270-272). Die Phasenumwandlungen werden dadurch z.T. erheblich beeinflusst. So sind Sub-T und Fre-T manchmal überhaupt nicht mehr nachweisbar. Main-T ist im allgemeinen verschoben und stark verbreitert; d.h. der Temperaturbereich ist größer, in dem die zweidimensionalen Domänen von $L\alpha$ -Phase und Gelphase koexistieren. So ist z.B. mit Alkanolen und Carbonsäuren, deren Ketten die gleiche oder eine größere C-Atomzahl enthalten als die Fettsäurereste der Lecithine, die Umwandlungstemperatur erhöht; bei kürzeren Ketten im Alkanol dagegen erniedrigt.

Soweit Biomembranen auf der hydrophilen Seite der Bilayer Proteine enthalten, können die Phasenumwandlungen drastisch beeinflusst werden. Größere Proteine können über Ion/Ion- und Ion/Dipol-Wechselwirkungen die laterale Beweglichkeit der hydrophilen Gruppe der Lecithine drastisch einschränken. Dadurch würde der polare Bereich der Bilayer größere Starre erlangen und Phasenumwandlungen mehr auf Änderungen in hydrophoben Bereich beschränkt bleiben. Ein gutes Modell für solche, in der lateralen Beweglichkeit behinderte Phospholipid-Bilayer könnten Intercalationskomplexe mit Phospholipiden abgeben. Solche Komplexe mit Schichtsilicaten werden in den folgenden Abschnitten eingehend diskutiert.

2.2. Ergebnisse mit Lecithinen

Zur Komplexbildung wurden α -Lecithine (purissimum) mit den Fettsäureresten "Lauroyl"-, "Myristoyl"-, "Palmitoyl"-, "Stearoyl"- und "Behenoyl"- eingesetzt, also mit $n_x = 12, 14, 16, 18$ und 22 , sowie $n\text{-C}_{n_C}\text{H}_{2n_C+1}\text{NH}_3$ -Montmorillonite mit $n_C = 12, 14, 16, 18, 20, 22$ und 24 .

Die Komplexbildung wurde über die Messung der Schichtabstände kontrolliert. Vor der röntgenographischen Messung wurde jeweils das Chloroform durch Trocknen bei 65°C entfernt. Die Präparate wurden nach jeder Messung erneut mit wenig Chloroform versetzt, sodaß noch nicht eingelagertes Lecithin in Lösung ging, und erneut getempert.

Dies wurde solange wiederholt bis der d-Wert der n-Alkylammonium-Ausgangssubstanz völlig verschwunden war. Anschließend wurde eine erste Meßreihe in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Dann wurden die Proben erneut mit Chloroform aufgeschlämmt und ca. 2 Wochen weitergetempert um eine gleichmäßige Verteilung der Lecithine zwischen allen Schichtzwischenräumen zu erreichen. Anschließend wurde eine weitere Meßserie durchgeführt. Um die Reproduzierbarkeit der Schichtabstände sicherzustellen wurden die meisten Präparate ein drittes Mal vermessen.

Die Röntgenreflexe waren in allen Meßserien scharf; sie konnten bis zur 8. Ordnung ausgewertet werden. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Meßserien liegen im Bereich der Meßgenauigkeit, die Schichtabstände lassen sich also gut reproduzieren.

In Tabelle 25 sind die untersuchten Lecithinkomplexe zusammengestellt. Zur Benennung der einzelnen Lecithine wird eine Kurzbezeichnung eingeführt. In Klammern ist die C-Atomzahl n_x in den Fettsäureketten angegeben. Die n-Alkylammoniumkationen im Montmorillonit werden nur mit der C-Atomzahl n_C der Alkylketten bezeichnet.

Tab. 25: Lecithinkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten

Lecithin (n_X)	Kurz- bez.	Kation $n-C_{n_C}H_{2n_C+1}^+NH_3$ mit $n_C =$
Dilauroyl-Lecithin ($n_X = 12$)	D11	12, 14, 16, 18, 20, 22, 24
Dimyristoyl-Lecithin ($n_X = 14$)	DML	12, 14, 16, 18, 20, 22, 24
Dipalmitoyl-Lecithin ($n_X = 16$)	DPL	12, 14, 16, 18, 20, 22, 24
Distearoyl-Lecithin ($n_X = 18$)	DSL	12, 14, 16, 18, 20, 22, 24
Dibehenoyl-Lecithin ($n_X = 22$)	DBL	16, 22

2.3. Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der Lecithinkomplexe

Im Temperaturbereich zwischen 0 °C bis 120 °C werden wieder β / α -Umwandlungen beobachtet. Der Übergang von der β - zur α -Phase ist aber merklich breiter als bei den Glycerid-komplexen. Im Gegensatz zu diesen treten bei den Lecithin-komplexen auch im Umwandlungsbereich immer mehrere (001)-Interferenzen auf. Dadurch wird die exakte Bestimmung des β -Phasen-Endpunktes (β_W) sowie des α -Phasen-Beginns (α_1) erschwert.

In den β -Phasen nimmt der Schichtabstand mit steigender Temperatur stark ab. In vielen Fällen sind Stufen ausgeprägt. Besonders deutlich sind sie im Temperaturbereich von 0 °C bis etwa 20 °C. Angedeutet sind solche Stufen in allen Präparaten.

Auch in der α -Phase verringert sich der Schichtabstand zunehmend mit steigender Temperatur. Der Verlauf in der α -Phase ist aber sehr viel flacher und weniger stufenhaft als in den β -Phasen.

Die Schichtabstände einer Heizkurve lassen sich in der unmittelbar folgenden Abkühlkurve im allgemeinen sehr gut reproduzieren. Im Anfangsbereich der β -Phasen, also bei sehr niedrigen Temperaturen wird allerdings häufig eine mehr oder weniger ausgeprägte Hysterese beobachtet; d.h. beim Abkühlen steigt der Schichtabstand in den β -Phasen über einen breiteren Temperaturbereich nicht mehr auf die Werte der Aufheizkurve. Nach einiger Zeit bei Raumtemperatur wird aber der höhere Ausgangswert wieder erreicht.

In den Abb. 61-70 ist der Zusammenhang zwischen Schichtabstand und Temperatur wieder in Gruppen mit gleicher Kettenlängendifferenz zwischen Kation und Fettsäurerest $n_C = n_X \pm y$ dargestellt.

Phänomenologisch ist das temperaturabhängige Verhalten der Schichtabstände in allen Fällen sehr ähnlich: bei 0 °C sind die d-Werte am höchsten; sie nehmen beim Erwärmen auf Raumtemperatur meist um mehrere Å ab. Bei weiterer Temperaturerhöhung flachen die Kurven ab, um nach Erreichen der Sprungtemperatur $T_{\beta/\alpha}$ unter großer Schichtabstandsabnahme in die α -Hochtemperaturphase überzugehen.

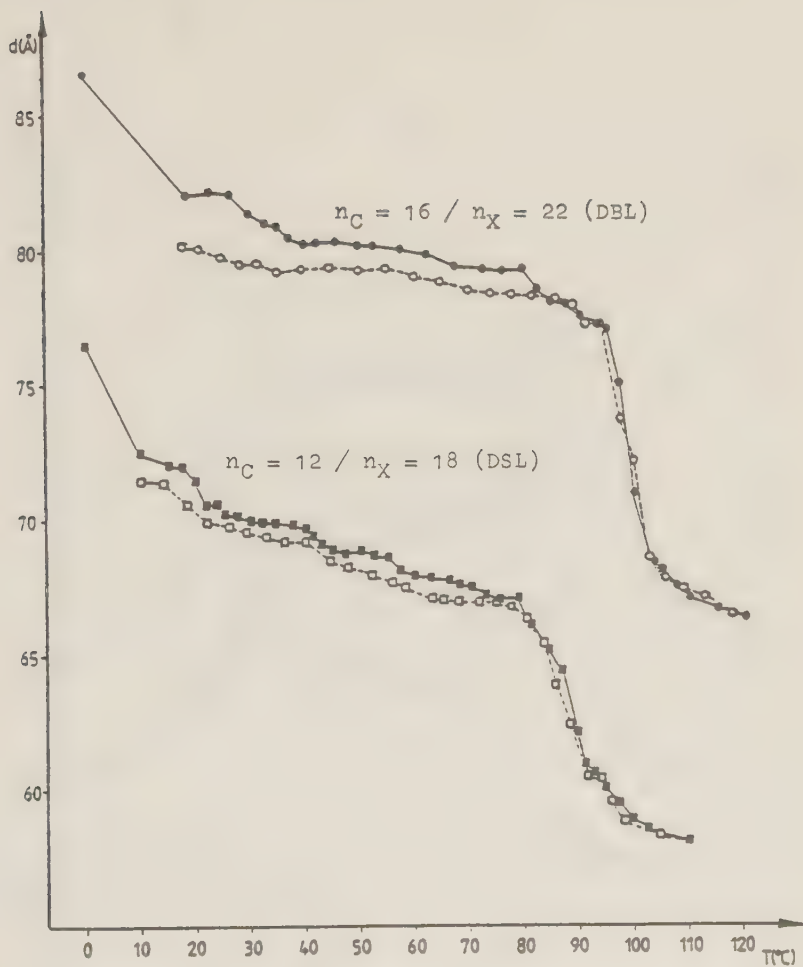


Abb. 61: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände bei Lecithinkomplexen von n-Alkylammonium-Montmorilloniten aus der Gruppe $n_C - n_X = -6$.

Zeichenerklärung:

Aufheizen: ausgefüllte Zeichen, durchgezogene Linien

Abkühlen: offene Zeichen, gestrichelte Linien

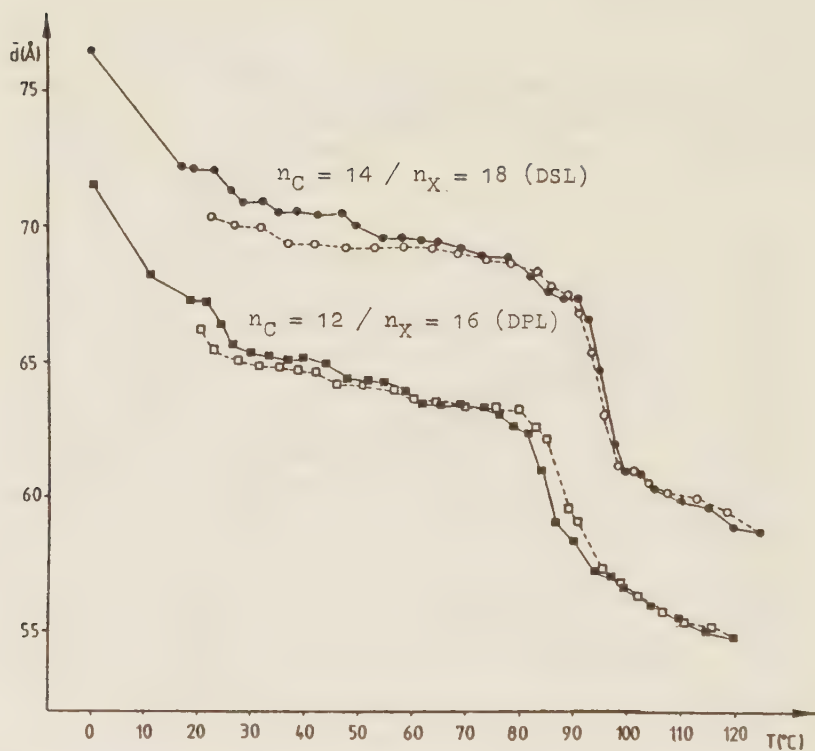


Abb. 62: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände bei Lecithinkomplexen von n -Alkylammonium-Montmorilloniten aus der Gruppe $n_C - n_X = -4$.

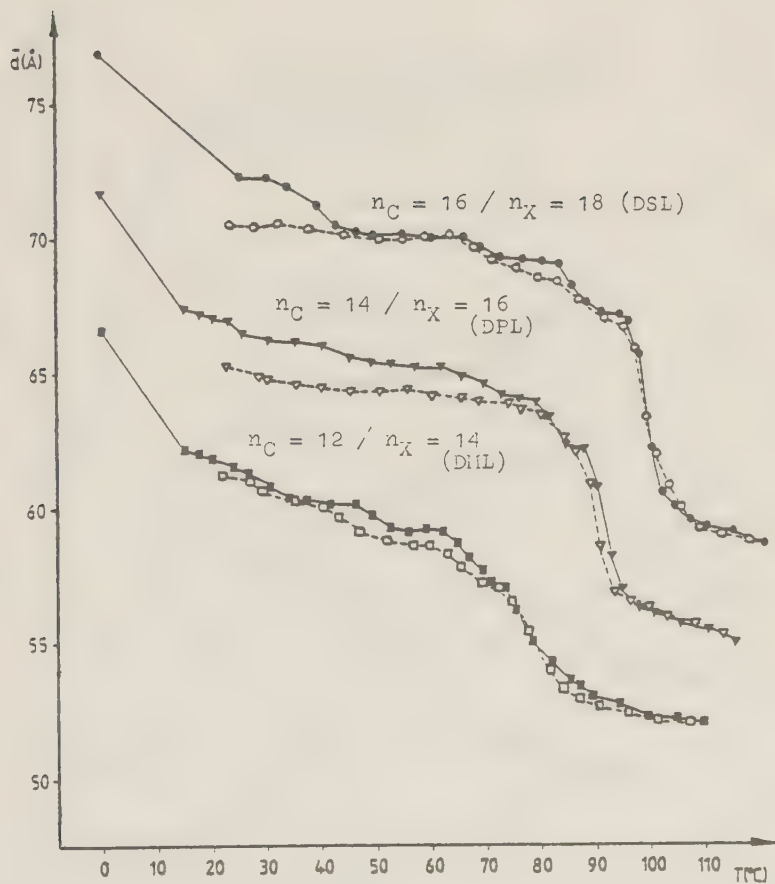


Abb. 63: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände bei Lecithinkomplexen von n-Alkylammonium-Montmorilloniten aus der Gruppe $n_C - n_X = -2$.

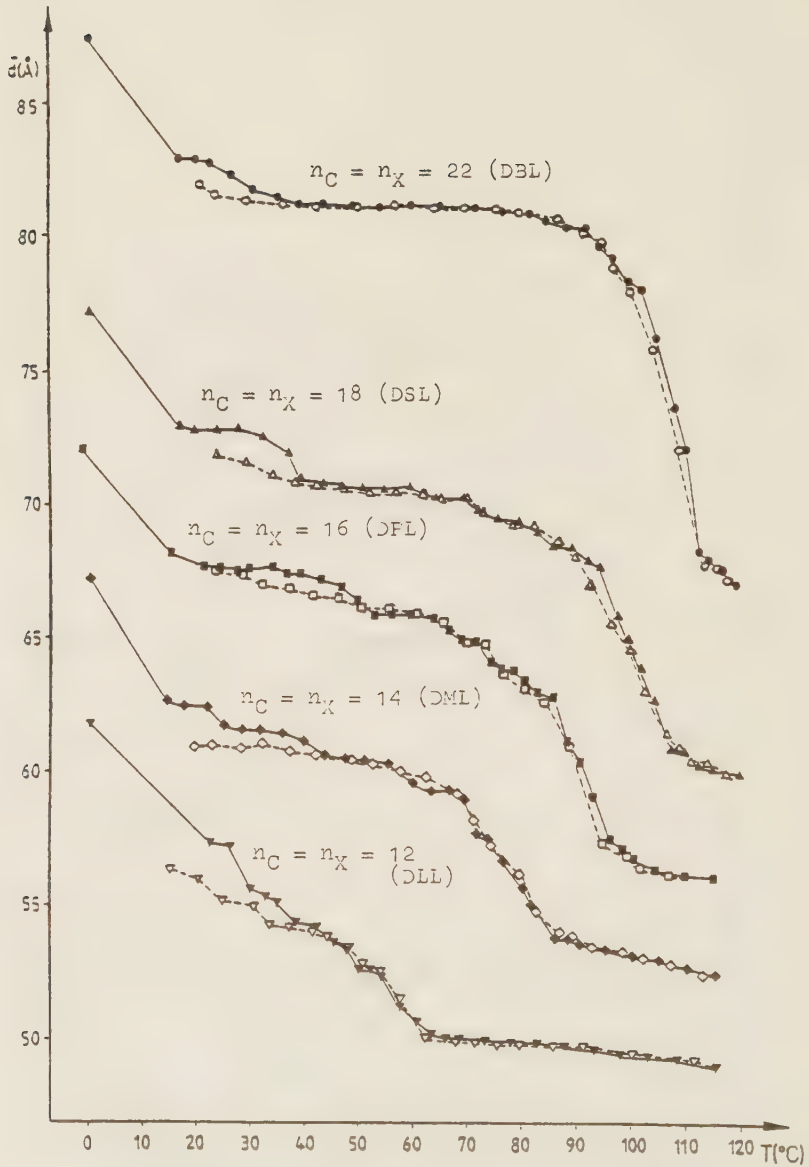


Abb. 64: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände bei Lecithinkomplexen von n-Alkylammonium-Montmorilloniten aus der Gruppe $n_C = n_X$.

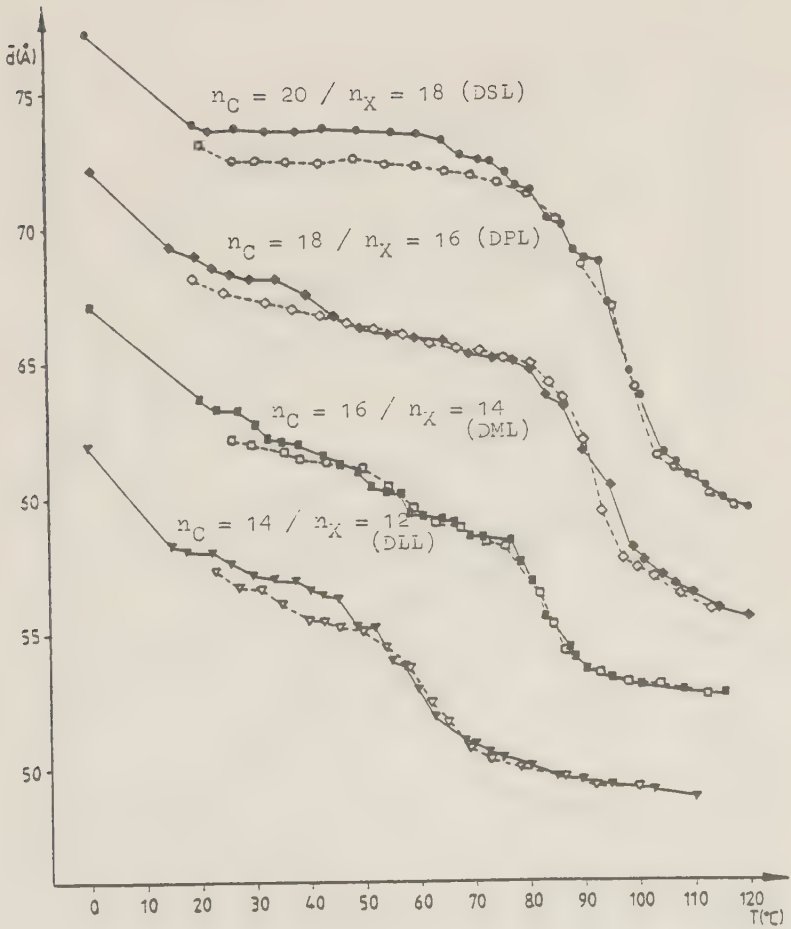


Abb. 65: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände bei Lecithinkomplexen von n -Alkylammonium-Montmorilloniten aus der Gruppe $n_C - n_X = + 2$.

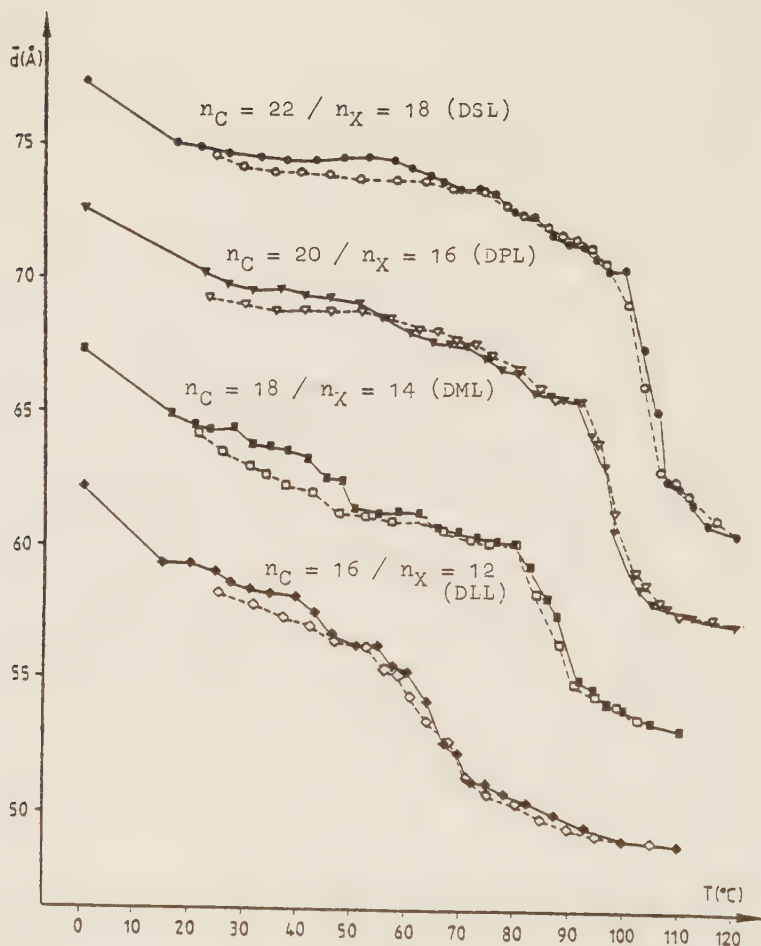


Abb. 66: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände bei Lecithinkomplexen von n -Alkylammonium-Montmorilloniten aus der Gruppe $n_C - n_X = +4$.

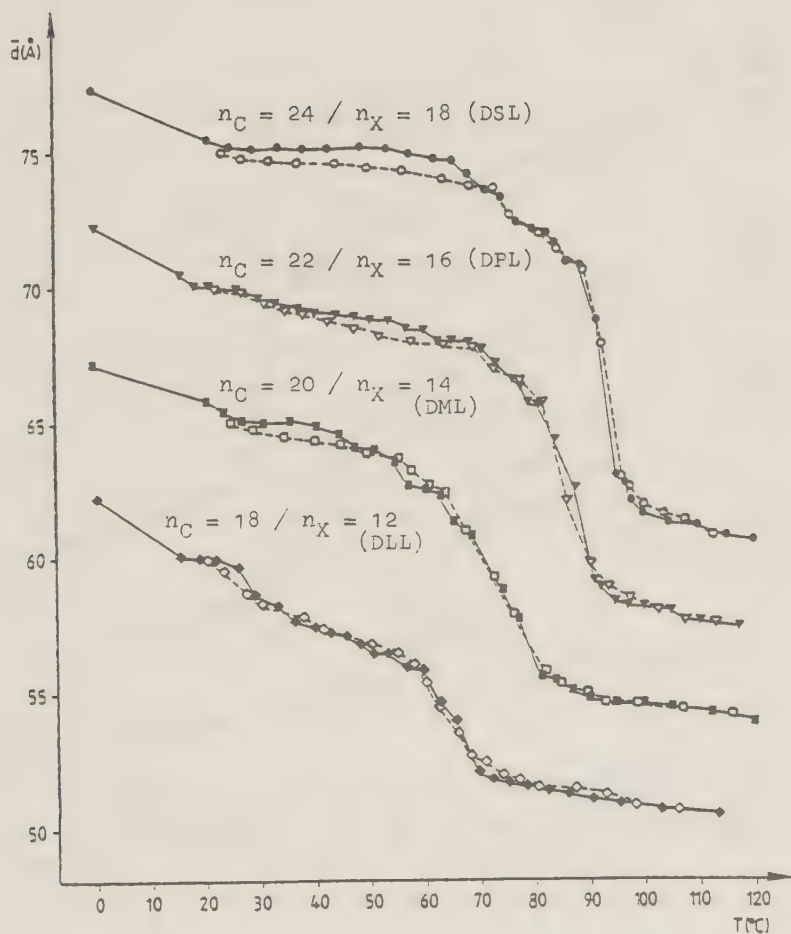


Abb. 67: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände bei Lecithinkomplexen von n -Alkylammonium-Montmorilloniten aus der Gruppe $n_C - n_X = + 6$.

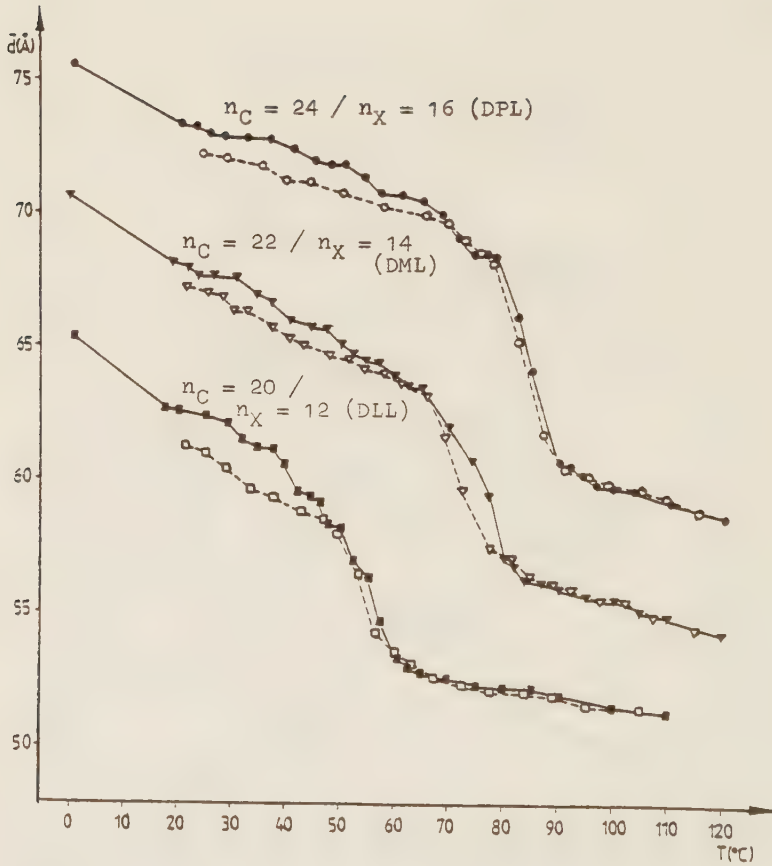


Abb. 68: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände bei Lecithinkomplexen von n -Alkylammonium-Montmorilloniten aus der Gruppe $n_C - n_X = + 8$.

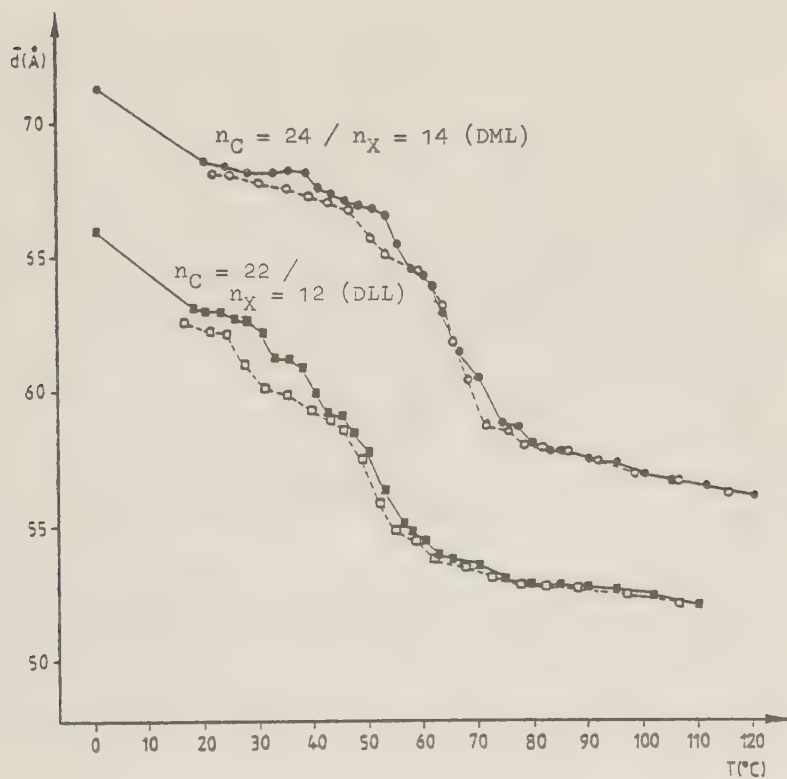


Abb. 69: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände bei Lecithinkomplexen von n -Alkylammonium-Montmorilloniten aus der Gruppe $n_C - n_X = + 10$.

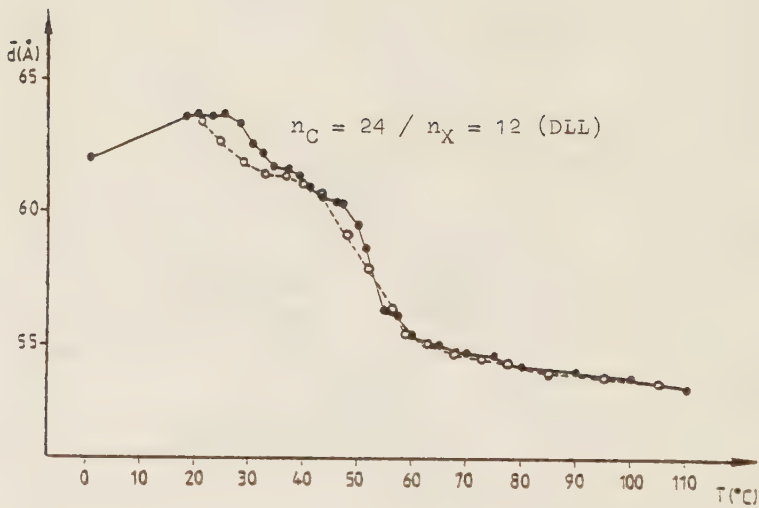


Abb. 70: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes beim Komplex von Dilauroyl-Lecithin mit n-Tetracosylammonium-Montmorillonit (Gruppe: $n_C - n_X = + 12$).

In den einzelnen Systemen besteht immer die gleiche Abhängigkeit von der Kettenlänge: bei Verlängerung um zwei C-Atome steigen die Schichtabstände in den β -Phasen um etwa 4-6 Å, in der α -Phase um 3-4 Å. Die Umwandlungstemperaturen erhöhen sich um 10-15 °C.

In Tabelle 26 sind die Veränderungen der Schichtabstände mit der Temperatur für die einzelnen Komplexe zahlenmäßig beschrieben. Die ersten beiden Spalten geben wieder das System $n_C - n_X = \pm y$ sowie den jeweiligen Komplex an; für den n-Alkylammonium-Montmorillonit steht dabei nur die Kettenlänge des Kations, für das Lecithin die Kurzbezeichnung (vgl. Tab. 25). In den nächsten 6 Spalten werden die β -Phasen charakterisiert: $d\beta_0$ = Schichtabstand bei 0 °C, $d\beta_1$ = Schichtabstand nach der ersten großen Stufe (meist zwischen 15 und 25 °C), $d\beta_2$ bis $d\beta_4$ = Schichtabstände nach weiteren erkennbaren Stufen. Dabei werden Meßwerte, die um maximal ± 0.2 Å um einen Mittelwert schwanken, als Stufenplateau betrachtet. Von einer Stufe wird dann gesprochen, wenn mindestens 4 Meßpunkte auf ein solches Plateau fallen. Die 8. Spalte enthält den Schichtabstand kurz vor der β/α -Umwandlung = $d\beta_w$.

In der 9. Spalte sind die Schichtabstände kurz nach der β/α -Umwandlung ($d\alpha_1$) aufgeführt, die den Beginn der α -Phase kennzeichnen. In der 10. und 11. Spalte sind schließlich die mittleren Umwandlungstemperaturen $T_{\beta/\alpha}$ und das Temperaturintervall der Umwandlung $\Delta T_{\beta/\alpha}$ angegeben.

Tab. 26: Charakteristische Meßdaten für die Schichtabstände der Lecithinkomplexe der n-Alkylammonium-Montmorillonite in Abhängigkeit von der Temperatur

System	n_C	Leci-thin (n_X)	$d\beta_0$	$d\beta_1$	$d\beta_2$	$d\beta_3$	$d\beta_4$	$d\alpha_1$	$T \beta/\alpha$	Umwandlungstemp. ($^{\circ}\text{C}$) $\Delta T \beta/\alpha$
$n_C - n_X = - 6$	12	DSL (18)	76.4	72.0	70.1	68.9	67.8	61.0	86	80-92
	16	DBL (22)	86.5	82.0	80.2	79.2	78.0	68.3	98	93-103
$n_C - n_X = - 4$	12	DPL (16)	71.5	67.1	65.1	64.2	(63.2)	57.2	88	82-94
	14	DSL (18)	76.5	72.1	70.4	69.4	-	60.9	96	92-100
$n_C - n_X = - 2$	12	DML (14)	66.5	62.0	60.2	59.0	-	57.2	79	73-85
	14	DPL (16)	71.7	67.2	66.2	65.3	64.0	62.2	91	88-94
	16	DSL (18)	76.8	72.3	70.2	69.3	-	67.3	99	95-103
$n_C = n_X$	12	DLL (12)	61.8	57.3	55.2	54.3	-	52.4	59	54-64
	14	DML (14)	66.9	62.3	61.3	60.2	59.1	57.4	80	74-86
	16	DPL (16)	72.0	67.6	65.7	64.8	63.7	62.6	92	87-97
	18	DSL (18)	77.2	72.7	70.6	69.4	68.4	67.6	101	95-107
	22	DBL (22)	87.2	82.8	81.0	80.1	(79.1)	77.8	108	103-113
$n_C = n_X = + 2$	14	DLL (12)	61.9	58.1	57.0	56.3	55.2	53.8	63	58-68
	16	DML (14)	67.0	63.3	62.2	60.2	59.3	58.5	82	77-87
	18	DPL (16)	72.2	68.4	66.2	65.1	(64.1)	63.5	93	87-100
	20	DSL (18)	77.2	73.6	72.5	71.4	70.1	68.7	99	93-105

Tab. 26: Fortsetzung

System	n_C	Leci- thin (n_X)	Schichtabstände d (λ)							Umwandlungstemp. ($^{\circ}\text{C}$)		
			$d\beta_0$	$d\beta_1$	$d\beta_2$	$d\beta_3$	$d\beta_4$	$d\beta_W$	$d\alpha_1$	T	β/α	ΔT
$n_C - n_X = +4$	16	DLL (12)	62.0	59.1	58.0	56.1	-	55.1	51.5	66		60-72
	18	DML (14)	67.2	64.3	63.5	62.4	61.2	60.1	55.0	86		80-92
	20	DPL (16)	72.3	69.3	67.5	66.4	-	65.3	58.8	96		91-101
	22	DSL (18)	77.3	74.4	73.3	72.4	71.1	70.3	62.5	104		100-108
$n_C - n_X = +6$	18	DLL (12)	62.1	59.9	57.1	56.3	-	55.7	51.9	64		59-69
	20	DML (14)	67.2	65.1	64.0	62.4	-	60.8	55.6	75		69-81
	22	DPL (16)	72.4	70.1	69.2	68.2	-	65.8	59.2	86		81-91
	24	DSL (18)	77.4	75.2	73.3	72.0	-	70.8	63.0	92		89-95
$n_C - n_X = +8$	20	DLL (12)	65.3	62.5	61.1	59.2	-	58.1	53.3	56		51-61
	22	DML (14)	70.5	67.5	65.5	64.2	-	63.1	56.8	73		66-80
	24	DPL (16)	75.6	72.8	71.8	70.6	-	68.3	60.6	84		78-90
$n_C - n_X = +10$	22	DLL (12)	66.0	63.0	61.3	(60.2)	-	59.3	55.2	51		46-56
	24	DML (14)	71.2	68.1	(67.0)	-	-	64.4	58.9	67		60-74
$n_C - n_X = +12$	24	DLL (12)	62.0	63.6	61.6	-	-	60.4	56.3	51		47-55

Bei den eingeklammerten $d\beta$ -Werten sind die Stufenplateaus weniger gut erkennbar.

2.3.1. Die β -Phasen der Lecithinkomplexe

Wie bei den Triglyceridkomplexen lassen sich die Schichtabstände auch hier unter drei verschiedenen Gesichtspunkten zusammenfassen: in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Kations (n_C), in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Fettsäurereste des Lecithins (n_X) und als Differenz der Alkylkettenlängen ($n_C - n_X$). Bei dem Versuch den Gang der Schichtabstände mit n durch Geradengleichungen darzustellen, liegen die Korrelationskoeffizienten nur für

$$d = f(n)_{n_C - n_X = \text{const.}}$$

zwischen 1.0000 und 0.9997. Für die Beziehung

$$d = f(n_X)_{n_C = \text{const.}}$$

liegen die entsprechenden Korrelationskoeffizienten meistens zwischen 0.990 und 0.999. Die Beziehung

$$d = f(n_C)_{n_X = \text{const.}}$$

entspricht im allgemeinen keiner Geraden mehr.

In den Tabellen 27 a-c sind die Steigungen a und die Achsenabschnitte b mit den jeweiligen Korrelationskoeffizienten r^2 für die drei verschiedenen Typen von Geradengleichungen zusammengefaßt. Die Geradengleichungen sind jeweils für die Schichtabstände d_{β_0} , d_{β_1} , d_{β_w} und d_{α_1} aufgestellt.

Die Schichtabstände der β -Phasen sind in allen Fällen sehr groß. Die Steigungen aller Geraden

$$d = f(n)_{n_C - n_X = \text{const.}}$$

betragen innerhalb der Fehlergrenzen $2.54 \pm 0.03 \text{ \AA}$. Es liegen also im Schichtzwischenraum bimolekulare Schichten mit senkrecht stehenden Fettsäureketten (theoretisch: $2 \times 1.265 = 2.53 \text{ \AA}$) in all-anti-Konformation vor. Diese Aussage ist allerdings nur für den Alkylkettenbereich vom C-Atom C_{12} bis zum C-Atom C_{22} experimentell abgesichert.

Tab. 27: Abhängigkeit der Schichtabstände $d\beta_0$, $d\beta_1$, $d\beta_\omega$ und $d\alpha_1$ ($\bar{\lambda}$) von der Kettenlänge n , dargestellt als Geradengleichungen $d = a \times n + b$ ($\bar{\lambda}$).

a) Abhängigkeit von der Kettenlänge der Fettsäurereste n_X bei konstanter Kettenlängendifferenz ($n_C - n_X$), also für $d = f(n_X)_{n_C - n_X = \text{const.}}$: $d = a \times n_X + b$ ($\bar{\lambda}$).

System	K*	für $d\beta_0$			für $d\beta_1$			für $d\beta_\omega$			für $d\alpha_1$		
		a	b	r^2	a	b	r^2	a	b	r^2	a	b	r^2
$n_C - n_X = -6$	2	2.53	31.0		2.50	27.0		2.53	21.7		1.83	28.2	
$n_C - n_X = -4$	2	2.50	31.5		2.50	27.1		2.50	22.3		1.85	27.6	
$n_C - n_X = -2$	3	2.58	30.5	0.99998	2.58	26.0	0.99998	2.53	21.8	0.99998	1.78	28.7	0.99994
$n_C = n_X$	5	2.54	31.3	0.99995	2.56	26.6	0.99993	2.54	21.9	0.99999	1.80	28.5	0.99986
$n_C - n_X = +2$	4	2.55	31.3	0.99995	2.58	27.2	0.99999	2.53	23.1	0.99991	1.77	29.8	0.99997
$n_C - n_X = +4$	4	2.55	31.5	0.99992	2.55	28.6	0.99995	2.54	24.6	0.99994	1.84	29.4	0.99974
$n_C - n_X = +6$	4	2.55	31.5	0.99995	2.55	29.4	0.99995	2.52	25.6	0.99998	1.85	29.8	0.99990
$n_C - n_X = +8$	3	2.58	34.4	0.99998	2.58	31.6	0.99973	2.55	27.5	0.99988	1.83	31.4	0.99945
$n_C - n_X = +10$	2	2.60	34.8		2.55	32.4		2.55	28.7		1.85	33.0	
		$\bar{a} = 2.55 \pm 0.03$			$\bar{a} = 2.55 \pm 0.03$			$\bar{a} = 2.53 \pm 0.02$			$\bar{a} = 1.82 \pm 0.03$		

* K = Anzahl der Komplexe, die in der jeweiligen Reihe zur Verfügung standen.

Für die Reihen mit nur zwei Komplexen sind die Gleichungen nur von geringer Aussagekraft; sie sind nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Tab. 27: Fortsetzung

b) Abhängigkeit von der Kettenlänge der Fettsäurereste n_X bei konstanter Kettenlänge des Kations n_C , also für $d = f(n_X)_{n_C = \text{const.}}$: $d = a \times n_X + b$ (Å).

n_C	K	für $d\beta_0$			für $d\beta_1$			für $d\beta_2$			für $d\alpha_1$		
		a	b	r^2	a	b	r^2	a	b	r^2	a	b	r^2
12	4	2.44	32.5	0.9999	2.46	27.7	0.9998	2.46	22.9	0.9999	1.82	28.3	0.9997
14	4	2.43	32.8	0.9999	2.35	29.8	0.9987	2.31	25.5	0.9965	1.67	30.7	0.9917
16	5	2.45	32.7	0.9999	2.30	31.2	0.9988	2.23	27.5	0.9947	1.68	31.0	0.9951
18	4	2.52	32.0	0.9999	2.13	34.5	0.9998	1.96	32.4	0.9978	1.49	34.1	0.9989
20	4	2.04	39.9	0.9671	1.88	39.5	0.9883	1.82	36.0	0.9918	1.41	36.3	0.9963
22	5	2.09	40.5	0.9838	1.95	39.6	0.9955	1.85	36.9	0.9967	1.32	38.8	0.9900
24	4	2.53	33.6	0.9019	1.98	40.3	0.9822	1.76	39.7	0.9896	1.09	43.4	0.9942

Tab. 27: Fortsetzung

c) Abhängigkeit von der Kettenlänge des Kations n_C bei konstanter Kettenlänge der Fettsäurereste n_X , also für $d = f(n_C)_{n_X=\text{const.}}$; $d = a \times n_C + b$ (λ).

n_X (DXL)	K	für $d\beta_0$			für $d\beta_1$			für $d\beta_\omega$			für $d\alpha_1$		
		a	b	r^2	a	b	r^2	a	b	r^2	a	b	r^2
12 (DLL)	7	0.22	59.1	0.265	0.57	50.2	0.964	0.69	44.0	0.988	0.51	43.5	0.947
14 (DML)	7	0.38	61.2	0.744	0.54	54.9	0.957	0.63	48.9	0.964	0.42	47.8	0.901
16 (DFL)	7	0.25	68.0	0.602	0.44	61.0	0.869	0.50	55.3	0.891	0.28	53.2	0.900
18 (DSL)	7	0.09	75.4	0.917	0.28	68.2	0.922	0.33	62.5	0.861	0.18	58.3	0.729
22 (DBL)	2	0.12	84.6		0.08	81.0		0.10	75.6		- 0.05	69.1	

Hinweise auf den Kettenteil an der Estergruppierung könnte die Betrachtung der Länge der Achsenabschnitte bei der Extrapolation auf $n_X = 0$ geben. Für $d\beta_0$ (0°C) liefern die Geradengleichungen für $n_C - n_X = -6$ bis $+6$ einen weitgehend konstanten Rest von $31.2 \pm 0.4 \text{ \AA}$. Erst mit $n_C - n_X = +8$ steigt der Achsenabschnitt b auf 34.4 bzw. $34.8 \text{ \AA}$ an. Für $d\beta_1$ (bei ca. 20°C) extrapoliert man für den Bereich $n_C - n_X = -6$ bis $+2$ einen Achsenabschnitt von $26.8 \pm 0.5 \text{ \AA}$; für $n_C - n_X \geq +4$ steigt dieser Wert dann wieder an. Er erreicht aber in keinem Fall mehr $34.8 \text{ \AA}$. Für $d\beta_\omega$ ergeben sich nur für $n_C - n_X = -6$ bis $n_C - n_X = 0$ konstante Achsenabschnitte von $21.9 \pm 0.3 \text{ \AA}$. Mit sehr viel längeren Kationen werden schließlich Werte bis zu $28.7 \text{ \AA}$ beobachtet.

Da auch die Steigungen konstant sind, lassen sich in den Bereichen mit konstanten Achsenabschnitten die Geraden überlagern; die Geradengleichungen können zusammengefaßt werden. Für $d\beta_0$ erfüllen alle 24 Komplexe mit $-6 \leq n_C - n_X \leq +6$ die Gleichung

$$d\beta_0 = 2.49 n_X + 32.1 \text{ \AA} \quad \text{mit } r^2 = 0.998;$$

für $d\beta_1$ lassen sich die 16 Komplexe mit $-6 \leq n_C - n_X \leq +2$ durch die Gleichung

$$d\beta_1 = 2.48 n_X + 27.9 \text{ \AA} \quad \text{mit } r^2 = 0.995$$

beschreiben und für $d\beta_\omega$ die 12 Komplexe mit $-6 \leq n_C - n_X \leq 0$ durch die Gleichung

$$d\beta_\omega = 2.51 n_X + 22.1 \text{ \AA} \quad \text{mit } r^2 = 0.999.$$

Wenn die Alkylketten der Fettsäurereste in ihrer gesamten Länge in all-anti-Konformation senkrecht zur Silicatschicht stehen, müssen die extrapolierten Achsenabschnitte neben der Van der Waals-Dicke der Silicatschicht ($9.3 \text{ \AA}$) und der Van der Waals-Beiträge der Methylendgruppen in der Bilayermitte (ca. $3.0 \text{ \AA}$) noch die Höhe von zwei Phosphatidylcholinglycerolresten (PCG-Reste) enthalten. Die PCG-Reste

müßten dann bei β_0 eine Höhe von jeweils $(32.1 - 12.3) : 2 = 9.9 \text{ \AA}$ beanspruchen, bei β_1 eine Höhe von $7.8 \text{ \AA}$ und bei β_ω nur noch eine Höhe von $4.9 \text{ \AA}$.

Es muß an dieser Stelle allerdings nochmals betont werden, daß die senkrechte Anordnung nur für den Kettenteil zwischen dem 12. und 22. C-Atom gesichert ist. Im unteren Kettenteil sind auch andere Orientierungen möglich; der Beitrag der PCG-Reste zur Gesamtschichtdicke müßte dann größer sein. Die Kristallstruktur von DML läßt aber die Annahme einer all-anti-Konformation über die gesamte Kettenlänge der Fettsäurereste naheliegend erscheinen.

Der starke Anstieg der extrapolierten Achsenabschnitte mit sehr langen Kationen, insbesondere in der Reihe für $d\beta_0$, wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß das Kation über die Alkylkettenlänge hinaus nur den Platz für die NH_3 -Gruppe, die Lecithine dagegen auch noch den Platz für die PCG-Reste beanspruchen. Mit sehr langen Kationen kann dieser zusätzliche Platzbedarf der PCG-Reste kompensiert bzw. überschritten werden. Die höheren Achsenabschnitte könnten daher darauf zurückzuführen sein, daß hier die Länge der Kationen die der Lecithinmoleküle überschreitet. Der über $2 n_X$ extrapolierte Achsenabschnitt muß dann größer sein.

Die Diskussion der Geradengleichungen ergibt eindeutig, daß bei β_0 für die Systeme $n_C - n_X \leq + 4$ mit jedem Kation ein Hohlraum in die Bilayer eingebaut werden muß, dessen Größe mit zunehmender Kettenlängendifferenz (mit kürzer werdendem Kation) steigt. Unabhängig vom Hohlraumvolumen bleibt dabei aber die Anordnung der Lecithinmoleküle offensichtlich unverändert. Umgekehrt erhält man mit zunehmender Kationkettenlänge eine zunehmende Raumerfüllung im Schichtzwischenraum. Ob die optimale Raumerfüllung bereits bei $n_C - n_X = + 6$ oder erst bei $n_C - n_X = + 8$ erreicht wird, kann nicht entschieden werden, weil Komplexe aus dem dazwischenliegenden System $n_C - n_X = + 7$ nicht untersucht werden konnten.

Für β_1 sollte die optimale Raumerfüllung dann bei $n_C - n_X = +2$ oder $n_C - n_X = +4$ liegen, für β_ω bei $n_C - n_X = \pm 0$ oder $n_C - n_X = +2$.

Die für $d\beta_0$ und $d\beta_1$ extrapolierten Werte für die Höhe der PCG-Reste von $9.9 \text{ \AA}$ bzw. $7.8 \text{ \AA}$ stehen in gutem Einklang mit den Literaturwerten. Der maximale Wert von $11-12 \text{ \AA}$, der bei hydratisierten Lecithinen gefunden wird, wird aber nicht erreicht. Der hohe Rest von $9.9 \text{ \AA}$ bei β_0 deutet aber bereits auf eine Hydratation der polaren Gruppe hin. Da die Schichtabstände bei 0°C nur im offenen Objektträger gemessen werden konnten, ist eine Kondensation von Wasser auf dem Präparat nicht auszuschließen und eine Hydratation der Lecithine im Schichtzwischenraum daher durchaus möglich.

Der Rest von $7.8 \text{ \AA}$ bei β_1 stimmt fast exakt mit dem Literaturwert von $d_p \approx 8 \text{ \AA}$ bei wasserfreien Lecithinen überein. Die geringe Höhe für den PCG-Rest bei β_ω von nur $4.9 \text{ \AA}$ deutet auf eine sehr flache Anordnung auf der Silicatschicht hin. Bei freien Lecithinen werden so flache PCG-Reste nicht beobachtet. Der Unterschied kann auf die veränderten Bedingungen durch die Silicatschichten zurückgeführt werden. Der stufige Verlauf der Schichtabstände von $d\beta_1$ bis $d\beta_\omega$ deutet aber auf den Einbau von Kinken hin. Unter diesen Umständen muß die Extrapolation dann zu niedrige Restwerte ergeben. Man kann daher nicht ausschließen, daß sich der Höhenbedarf der PCG-Reste beim Erwärmen (ab β_1) wie bei den freien Lecithinen nicht verändert.

Eine grundsätzliche Problematik ergibt sich bei den vorliegenden Lecithinkomplexen durch den dipolaren Charakter der PCG-Reste. Es ist nämlich prinzipiell auch denkbar, daß die kationischen $-\overset{+}{N}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen den Ladungsausgleich der Silicatschicht übernehmen und die n-Alkylammoniumionen unmittelbar mit der negativen Ladung der Phosphatgruppen in Wechselwirkung treten.

Aussagen über die Anordnung der polaren Kopfgruppe in den hier untersuchten Lecithinkomplexen erscheinen sehr wichtig. Es liegt nahe, an dieser Stelle die "long spacings" der reinen Lecithine mit denen der entsprechenden Intercalationskomplexe zu vergleichen. Da die d-Werte der Lecithine stark vom Hydrationsgrad abhängen, zeigen sie unter Normalbedingungen oft keinen einfachen Zusammenhang. Durch den Einfluß unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit sind die im offenen System gemessenen d-Werte auch schlecht reproduzierbar. Es wurde daher versucht, durch Umkristallisieren aus Chloroform und Trocknen über H_2SO_4 (3 Tage) Monohydrate zu erhalten, d.h. einheitliche Verhältnisse zu schaffen (241). Die so bei Raumtemperatur erhaltenen "long spacings" der reinen Lecithine sind in Tab. 28 aufgelistet und den $d\beta_1$ -Abständen der Gruppe $n_C - n_X = + 6$ gegenübergestellt.

Tab. 28: Vergleich der "long spacings" (d_{Lec}) der freien Lecithine mit den Schichtabständen ($d\beta_1$) der Lecithinkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten aus der Gruppe $n_C - n_X = + 6$.

Lecithin	d_{Lec} (Å)	$d\beta_1$ (Å)	Δd (Å)
DLL	48.7	59.9	11.2
DML	53.4	65.1	11.7
DPL	57.3	70.1	12.8
DSL	63.2	75.2	12.0
DBL	72.8	-	-

Auch die d-Werte der Lecithine lassen sich durch eine Geradengleichung darstellen:

$$d_{Lec} = 2.423 n + 19.34 \text{ Å mit } r^2 = 0.998.$$

Mit einer Steigung von 2.42 können in den freien Lecithinen die Alkylketten nicht senkrecht zur Bilayerenebene orientiert

sein. Es errechnet sich ein Neigungswinkel von 73.3° (vgl. 78° bei DML x 2 aq). Aus dem Achsenabschnitt ergibt sich unter Berücksichtigung der Methylendgruppen für die Höhe eines PCG-Restes ($19.34 - 3.0$) : $2 = 8.17 \text{ \AA}$.

Als Differenz der d-Werte der Lecithinkomplexe aus der Gruppe $n_C - n_X = + 6$ und den "long spacings" der reinen Lecithine bleibt ein Betrag von $11.2-12.8 \text{ \AA}$. Berücksichtigt man dabei noch den Betrag, den die unterschiedliche Kettenneigung liefert, erhält man Differenzbeträge zwischen 9.9 und $11.1 \text{ \AA}$. Dieser Betrag sollte die Van der Waals-Dicke der Silicatschicht ($= 9.3 \text{ \AA}$) darstellen, wenn die Anordnung der polaren Gruppen der Lecithinmoleküle zueinander die gleiche ist wie die Anordnung der polaren Gruppen zur Silicatschicht. Der berechnete Restbetrag ist aber um $0.6-1.8 \text{ \AA}$ zu groß.

Überschreitet die Kationkette die Länge des Lecithins, dann steigen die Schichtabstände plötzlich um größere Beträge ($2-3 \text{ \AA}$) an. Geringe Abweichungen der β_ω -Werte resultieren aus der Unsicherheit bei der exakten Bestimmung von $d\beta_\omega$. Komplexe mit Kationen, die erheblich länger sind als die Lecithinmoleküle konnten leider nicht untersucht werden, da die nötigen n-Alkylammoniumionen mit $n_C > 22$ nicht in ausreichender Kettenreinheit zugänglich waren. Ob dies auch für die Präparate mit $n_C = 24$ gilt, ist fraglich. Hier findet man eine auffallende Abweichung beim $d\beta_o$ -Wert des DLL-Komplexes (System $n_C - n_X = + 12$). Der Schichtabstand nimmt von $66 \text{ \AA}$ beim DLL-Komplex mit $n_C = 22$ auf $62 \text{ \AA}$ beim DLL-Komplex mit $n_C = 24$ ab. Das C_{24} -Amin wurde aus einer entsprechenden Fraktion des Ziegler-Alkohols der Firma CONDEA hergestellt. Er enthält beträchtliche Mengen an Isoalkoholen, die nicht genügend abgetrennt werden konnten. Gegen den Einfluß solcher Verunreinigungen spricht, daß $d\beta_1$ und $d\beta_\omega$ sich wieder normal verhalten, d.h. der Schichtabstand nimmt gegenüber dem DLL-Komplex mit $n_C = 22$ noch weiter zu.

Man könnte in dem Ausnahmesystem auch an eine Rückfaltung der längeren Kationen denken. Damit würde übereinstimmen, daß solche Rückfaltungen bisher immer nur bei tiefen Temperaturen beobachtet worden sind. Beim Aufheizen tritt in allen Fällen eine Entfaltung unter Schichtabstandserhöhung ein.

Bei der Diskussion der Lecithinkomplexe muß man die kritische Frage stellen, ob überhaupt echte β -Phasen vorliegen, denn der Verlauf der Tieftemperaturphasen unterscheidet sich prinzipiell von dem anderer Komplexe (z.B. Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten). Zudem ist die Gesamtabnahme der Schichtabstände von β_0 bis β_w ungewöhnlich hoch, im Maximalfall 9.4 Å! Dies entspräche 7-8 Kinken. Eine derart hohe Kinkzahl ist in anderen Komplexen in den β -Phasen bisher nicht beobachtet worden.

Besonders charakteristisch ist für die Lecithinkomplexe die starke Abstandsabnahme zwischen 0 °C und Raumtemperatur. Diese ist umso größer, je kürzer bei gleichem Lecithin das Kation ist; innerhalb einer Gruppe $n_C - n_X = \pm y$ hat sie jedoch einen konstanten Wert. Sie ist auch für $-6 \leq n_C - n_X \leq 0$ konstant, ca. 4.5 Å. Für $n_C - n_X = +6$ wird die kleinste Abnahme von $d\beta_0$ bis $d\beta_1$ von ca. 2.2 Å erreicht. Für größere y-Werte ($y = n_C - n_X$) steigt diese Differenz wieder schwach bis ca. 3.1 Å an (Tab. 29). Die Sonderstellung des Systems $n_C - n_X = +12$ wurde bereits diskutiert.

Diese großen Abstandsverringerungen könnten mit 2-4 Kinken erklärt werden. Da sie aber in einem Temperaturintervall von nur 15-25 °C erfolgen und der weitere Verlauf der $d\beta$ -Schichtabstände mit steigender Temperatur sehr viel flacher ist, ähneln sie mehr einer eigenen, neuen Phasenumwandlung. Besonders wahrscheinlich ist die bereits angesprochene Umorientierung der PCG-Reste, eventuell unter dem Einfluß von Wasser. Dies wird auf S. 269 noch genauer besprochen.

Tab. 29: Schichtabstandsveränderungen in den β -Phasen: a) $\Delta d_1 = d\beta_0 - d\beta_1$ ($\bar{x}$)
b) $\Delta d_2 = d\beta_1 - d\beta_0$ ($\bar{x}$)

System	DLL		DML		DPL		DSL		DBL	
	Δd_1	Δd_2	Δd_1	Δd_2	Δd_1	Δd_2	Δd_1	Δd_2	Δd_1	Δd_2
$n_C - n_X = -6$	-	-	-	-	-	-	4.4	4.9	4.5	4.8
$n_C - n_X = -4$	-	-	-	-	4.4	4.8	4.4	4.8	-	-
$n_C - n_X = -2$	-	-	4.5	4.8	4.5	5.0	4.5	5.0	-	-
$n_C = n_X$	4.5	4.9	4.6	4.9	4.4	5.0	4.5	5.1	4.4	5.0
$n_C - n_X = +2$	3.8	4.6	3.7	4.8	3.8	4.9	3.6	4.9	-	-
$n_C - n_X = +4$	2.9	4.0	2.9	4.2	3.0	4.0	2.9	4.1	-	-
$n_C - n_X = +6$	2.2	4.2	2.1	4.3	2.3	4.3	2.2	4.4	-	-
$n_C - n_X = +8$	2.8	4.4	3.0	4.4	2.8	4.5	-	-	-	-
$n_C - n_X = +10$	3.0	3.7	3.1	3.7	-	-	-	-	-	-
$n_C - n_X = +12$	-1.6	3.2	-	-	-	-	-	-	-	-

Man könnte auch versuchen, diese großen Abstandsänderungen in zwei Bereiche aufzuteilen. Der eine Bereich würde einem Δd von ca. 2.2-3.0 Å entsprechen, der sich auch einstellt, wenn die Kationkette länger ist als das Lecithin; der zweite Bereich würde Δd -Werte von maximal $4.5 - 2.2 = 2.3$ Å umfassen, der besonders bei Komplexen mit wesentlich kürzeren Kationketten hinzukommt. Man könnte dann diesen zuletzt genannten Betrag mit der Bildung von ca. 2 Kinken in Zusammenhang bringen, deren Ausbildung wegen des großen Hohlraumvolumens schon bei sehr niedrigen Temperaturen induziert wird. Der andere Anteil bei der Schichtabstandsverringerung könnte mit der Umorientierung des PCG-Restes bzw. einer Wasseraufnahme zusammenhängen.

Oberhalb Raumtemperatur setzt das Verhalten typischer β_i -Phasen ein. Es lassen sich stufenartige Schichtabnahmen mit steigender Temperatur erkennen; die Stufenhöhe variiert zwischen 0.8 und 1.2 Å. Die Differenzen zwischen $d\beta_1$ und $d\beta_w$ nehmen wieder zu (Tab. 29), wenn das Kation gegenüber den Lecithinmolekülen kleiner wird. Sie liegen zwischen 3.2 Å ($n_C - n_X = +12$) und 4.9 Å ($n_C - n_X = -6$) und können mit 3-5 Kinken erklärt werden. Dies entspricht dem normalen β -Phasenverhalten, bei dem mit zunehmender Längendifferenz mehr Kinken eingebaut werden.

Der Aufbau und Verlauf der β -Phasen kann also folgendermaßen charakterisiert werden:

1. Bei tiefen Temperaturen und geringer Längendifferenz stehen die Alkylketten senkrecht in all-anti-Konformation zur Silicatschicht. Ebenso sind die PCG-Reste stark aufgerichtet (β_o).
2. Zwischen 0 °C und Raumtemperatur erfolgt eine Umwandlung, deren Ursache nicht eindeutig geklärt ist.
3. Bei weiterer Temperaturerhöhung werden mehrere kleine Phasenumwandlungen durchlaufen, die auf Kinkenbildung in den Alkylketten zurückzuführen sind.

2.3.2. Die α -Phasen der Lecithinkomplexe

Da die β/α -Umwandlung im allgemeinen bei sehr hohen Temperaturen liegt (im Mittel um ca. 10°C höher als in den vergleichbaren Triglyceridkomplexen) und aus apparativen Gründen nicht über 120°C gemessen werden konnte, beschränken sich die Aussagen über die α -Phasen meistens auf sehr enge Temperaturbereiche. Diese Aussagen sind daher experimentell sehr viel weniger abgesichert. Der Verlauf der Schichtabstände in den α -Phasen mit steigender Temperatur konnte nicht so gut verfolgt werden. Auch hier nimmt aber der Schichtabstand mit zunehmender Temperatur noch weiter ab. Wie bei den Triglyceridkomplexen ist die Abnahme im Anfangsbereich besonders groß. Die Kurven scheinen auch hier zu höheren Temperaturen hin abzuflachen (vgl. Abb. 61-70). Wegen der apparativen Begrenzung des Meßbereiches wurde dieser Teil aber häufig nicht mehr registriert. Es soll daher nur im Anfangsbereich der α -Phasen ($d\alpha_1$) näher diskutiert werden. Aber auch die Festlegung von $d\alpha_1$ bereitet Schwierigkeiten, weil sich die Umwandlung β/α über einen größeren Temperaturbereich hinzieht und kein Schichtabstand gefunden wird, der auch nur über einige $^{\circ}\text{C}$ konstant bleibt.

Im allgemeinen haben die α -Phasen der Lecithinkomplexe sehr viel höhere Schichtabstände als die der entsprechenden Di- und Triglyceridkomplexe. Die Unterschiede (Tab. 30) liegen zwischen 11 und $23 \text{ \AA}$. Sie sind umso größer, je größer die Längendifferenzen zwischen Kation und Lecithin bzw. Triglycerid werden und je länger die Alkylketten ganz allgemein werden. Dies läßt eindeutig auf eine unterschiedliche Kettenpackung schließen. Differenzen bis zu $13\text{--}14 \text{ \AA}$ ließen sich noch allein durch die größere Höhe eines aufgerichteten PCG-Restes erklären ($2 \times (9.9\text{--}3.2) = 13.4 \text{ \AA}$). Mehr als die Hälfte der Differenzen liegen aber deutlich darüber, so daß auch diese Überlegung auf unterschiedliche Strukturen hinweist.

Tab. 30: Vergleich der $d\alpha_1$ -Abstände der Lecithin- und Triglyceridkomplexe

System	Schichtabstände $d\alpha_1$ (Å) mit									
	Tri-laurin	DLL	Tri-myristin	DML	Tri-palmitin	DPL	Tri-stearin	DSL	Tri-behenin	DBL
$n_C - n_X = -6$	-	-	-	-	-	-	40.0	61.0	45.1	68.3
$n_C - n_X = -4$	-	-	-	-	38.0	57.2	40.8	60.9	-	-
$n_C - n_X = -2$	-	-	37.2	53.6	40.1	57.1	42.7	60.7	-	-
$n_C = n_X$	35.1	50.1	38.0	53.5	40.8	57.3	43.5	60.8	49.2	68.0
$n_C - n_X = +2$	37.5	51.0	40.3	54.5	42.9	58.1	45.6	61.6	-	-
$n_C - n_X = +4$	38.7	51.5	41.5	55.0	44.0	58.8	46.8	62.5	-	-
$n_C - n_X = +6$	40.8	51.9	43.4	55.6	46.2	59.2	49.1	63.0	-	-
$n_C - n_X = +8$	41.4	53.3	44.3	56.8	46.8	60.6	-	-	-	-
$n_C - n_X = +10$	43.2	55.2	45.7	58.9	-	-	-	-	-	-
$n_C - n_X = +12$	44.5	56.3	-	-	-	-	-	-	-	-

Als Funktion der Alkylkettenlänge zeigen die $d\alpha_1$ -Werte der Lecithinkomplexe wieder einen einfachen Zusammenhang. Bei konstantem $(n_C - n_X)$ erhält man für alle Systeme eine ähnliche Steigung von ca. 1.82 ± 0.03 Å pro C-Atom (Tab. 30). Dieser Zuwachsbetrag fordert auch für die α -Phasen eine bimolekulare Anordnung und eine Abstandsbestimmung durch die Paarung Lecithin/Lecithin. Bei einer Anordnung der Alkylketten in all-anti-Konformation entspräche dies einem Neigungswinkel von 46° .

Bei konstantem n_X ist die Zunahme der Schichtabstände mit steigendem n_C relativ klein. Die mittlere Zunahme pro CH_2 -Gruppe beträgt 0.17 ± 0.15 Å. Die Kationen üben also auch auf die α -Phasen nur einen untergeordneten Einfluß aus.

Bei konstantem n_C steigt $d\alpha_1$ bei Verlängerung der Fettsäureketten um zwei CH_2 -Gruppen für jedes n_C linear an. In Abhängigkeit von n_C liegt die Steigung zwischen $2.18 \text{ \AA}$ und $3.63 \text{ \AA}$, entsprechend einer Neigung von 25.5 – 45.8° . Sie wird umso kleiner, je länger die Kationkette (n_C) wird. Das bedeutet, daß sich in einer Anordnung in all-anti-Konformation die Alkylketten mit zunehmender Kationkettenlänge immer flacher legen müßten. Da mit zunehmender Kettenlänge auch zunehmend Van der Waals-Energie gewonnen wird, also eine dichtere Packung gebildet werden sollte, würde man eher das Gegenteil erwarten.

Die Geradengleichungen (Tab. 27a) weisen zwei Bereiche auf, in denen die Achsenabschnitte ziemlich konstant sind. Sie lassen sich daher wieder zusammenfassen. Mit $-6 \leq n_C - n_X \leq 0$ erfüllen die Abstände $d\alpha_1$ der 12 Komplexe die Gleichung

$$d\alpha_1 = 1.815 n_X + 28.2 \text{ \AA} \quad \text{mit } r^2 = 1.000.$$

Die $d\alpha_1$ -Werte der 12 Komplexe mit $+2 \leq n_C - n_X \leq +6$ lassen sich beschreiben durch

$$d\alpha_1 = 1.818 n_X + 29.6 \text{ \AA} \quad \text{mit } r^2 = 0.988.$$

Bei der Extrapolation über $2 n_X$ erhält man also wieder ähnliche Achsenabschnitte wie für β_1 ; sie sind mit 28.2 – $29.6 \text{ \AA}$ niedriger als bei β_ω . Für einen PCG-Rest bleiben damit ca. 7.95 – $8.65 \text{ \AA}$ übrig. Nur bei sehr langen Kationen steigt der Achsenabschnitt auf $33 \text{ \AA}$ an. Ob dies mit einer anderen Anordnung des PCG-Restes zusammenhängt oder dem Betrag eines flachliegenden, überstehenden Alkylkettenteil des Kations zuzuschreiben ist, kann nicht sicher entschieden werden.

Die mittlere Steigung von $d\alpha_1$ bei Kettenverlängerung um 2 C-Atome läßt sich einfach durch all-anti-Ketten mit einem Neigungswinkel von ungefähr 46° zur Silicatschicht erklären. Die weitere Abnahme in der α -Phase könnte auf stärkerer Neigung der Ketten beruhen oder auf einem Flacherlegen der PCG-Reste.

Das Inkrement von $0.91 \text{ \AA}$ pro C-Atom ist andererseits praktisch identisch mit dem einer senkrecht stehenden all-gauche- 4_1 -Helix (theoretisches Inkrement: $0.90 \text{ \AA}$). Derartige

Strukturen wurden bereits für die δ -Konformationen wasserfreier Lecithine angesprochen, allerdings mit 3.4 C-Atomen pro Windung in der Helix. Bei der 4_1 -Helix sind es dagegen exakt 4 C-Atome pro Umdrehung. Diese δ -Konformationen treten aber bei den freien Lecithinen anstelle der β - oder β' -Konformationen vor der Hauptumwandlung (Main-T) in die eigentliche α -Phase auf.

In diesen δ -Phasen besteht wie in den vorliegenden Hochtemperaturphasen der Lecithinkomplexe noch hohe Kettenordnung.

Die weitere Schichtabstandsabnahme in der α -Phase der Komplexe könnte bei einer helicalen Struktur auch auf eine Verzahnung der aufeinanderstoßenden Helix-Enden in einer Bilayer unter Erhalt der idealen Van der Waals-Abstände erfolgen. Abstandserniedrigungen um $3.4 \text{ \AA}$ lassen sich damit problemlos erklären. Dies scheint sinnvoll auch unter dem Gesichtspunkt, daß in den α -Phasen keine stufenartigen Veränderungen festzustellen sind. In dem hier untersuchten Temperaturbereich liegen die Abstandsabnahmen in den α -Phasen in keinem Fall über $3 \text{ \AA}$.

Im Gegensatz zu Komplexen mit unabhängig voneinander verschiebbaren Alkylketten (Alkanolkomplexe) sollte eine solche Verzahnung allerdings bei Lecithinkomplexen nicht so einfach sein, weil hier immer zwei Alkylketten aneinander gekoppelt sind. Soweit die Alkylkette des Kations aber wesentlich kürzer ist als die des Lecithins könnte die Verzahnung wieder erleichtert sein.

2.3.3. Die β/α -Umwandlungen in Lecithinkomplexen

Wie bereits erwähnt ist die β/α -Umwandlung bei den Lecithinkomplexen über einen größeren Temperaturbereich verschmiert. In Tabelle 31 sind die Umwandlungsintervalle der einzelnen Komplexe zusammengestellt.

Tab. 31: Mittlere Umwandlungstemperaturen $T_{\beta/\alpha}$ ($^{\circ}\text{C}$) und Umwandlungsintervalle bei Lecithinkomplexen von n-Alkylammonium-Montmorilloniten

System	Umwandlungstemperaturen $T_{\beta/\alpha}$ ($^{\circ}\text{C}$) für Komplexe mit				
	DLL	DML	DPL	DSL	DBL
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}} = -6$	-	-	-	86 ± 6	98 ± 5
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}} = -4$	-	-	88 ± 6	96 ± 4	-
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}} = -2$	-	79 ± 6	91 ± 3	99 ± 4	-
$n_{\text{C}} = n_{\text{X}}$	59 ± 5	80 ± 6	92 ± 5	101 ± 6	108 ± 5
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}} = +2$	63 ± 5	82 ± 5	93 ± 6	99 ± 6	-
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}} = +4$	66 ± 6	86 ± 6	96 ± 5	104 ± 4	-
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}} = +6$	64 ± 5	75 ± 6	86 ± 5	92 ± 3	-
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}} = +8$	56 ± 5	73 ± 7	84 ± 6	-	-
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}} = +10$	51 ± 5	67 ± 7	-	-	-
$n_{\text{C}}-n_{\text{X}} = +12$	51 ± 4	-	-	-	-

Die Breite der Umwandlungsintervalle läßt keine Tendenz erkennen; sie scheint unabhängig von der Packungsdichte im Schichtzwischenraum zu sein und ist relativ konstant: die Umwandlung zieht sich im Mittel über einen Temperaturbereich von 10.5 ± 2.0 $^{\circ}\text{C}$ ($6-14$ $^{\circ}\text{C}$) hin.

Dies könnte vielleicht mit der Raumerfüllung zusammenhängen. Bei konstantem n_{X} (Spalten) steigt $T_{\beta/\alpha}$ mit zunehmendem n_{C}

zunächst an und durchläuft bei $n_C - n_X = + 4$ ein breites Maximum. In den horizontalen Reihen $n_C - n_X = \text{const.}$ steigen die mittleren Umwandlungstemperaturen $T_{\beta/\alpha}$ bei Zunahme der Kettenlänge n stark an. Die Temperaturunterschiede sind besonders groß beim Übergang von DLL bis DML (16-21 °C). Beim Übergang von DML zu DPL betragen die Unterschiede nur noch 10-12 °C, bei noch längeren Alkylketten werden die Unterschiede weiterhin kleiner (DPL $\rightarrow$ DSL: 6-9 °C).

Auch die mit der Phasenumwandlung verbundenen Schichtabstandsänderungen $d\beta_\omega - d\alpha_1$ hängen von den Kettenlängen n_C und n_X sowie vom Hohlraumvolumen ab. Sie nehmen innerhalb der Reihen $n_C - n_X = \text{const.}$ sowie $n_C = \text{const.}$ mit steigender Kettenlänge zu, ebenso bei konstantem n_X und steigendem n_C . Die Zunahme mit n_C bei konstantem n_X ist am geringsten, d.h. die Schichtabstandsabnahmen werden hauptsächlich von der Länge der Lecithine bestimmt.

In der Tabelle 32 sind diese Schichtabstandsveränderungen bei den Lecithinkomplexen durch die β/α -Phasenumwandlung zusammengestellt.

Tab. 32: Schichtabstandsänderungen durch die β/α -Umwandlung: a) $\Delta d_3 = d\beta_\omega - d\alpha_1$ ($\text{\AA}$)
 b) $\Delta d_4 = d\beta_1 - d\alpha_1$ ($\text{\AA}$)
 c) $\Delta d_5 = d\beta_0 - d\alpha_1$ ($\text{\AA}$)

System	DLL			DML			DPL			DSL			DBL		
	Δd_3	Δd_4	Δd_5	Δd_3	Δd_4	Δd_5	Δd_3	Δd_4	Δd_5	Δd_3	Δd_4	Δd_5	Δd_3	Δd_4	Δd_5
$n_C - n_X = -6$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.1	11.0	15.4	8.9	13.7	18.2
$n_C - n_X = -4$	-	-	-	-	-	-	5.1	9.9	14.3	6.4	11.2	15.6	-	-	-
$n_C - n_X = -2$	-	-	-	3.6	8.4	12.9	5.1	10.1	14.6	6.6	11.6	16.1	-	-	-
$n_C = n_X$	2.3	7.2	11.7	3.9	8.8	13.4	5.3	10.3	14.7	6.8	11.9	16.4	9.8	14.8	19.2
$n_C - n_X = +2$	2.5	7.1	10.9	4.0	8.8	12.5	5.4	10.3	14.1	7.1	12.0	15.6	-	-	-
$n_C - n_X = +4$	3.6	7.6	10.5	5.1	9.3	12.2	6.5	10.5	13.5	7.8	11.9	14.8	-	-	-
$n_C - n_X = +6$	3.8	8.0	10.2	5.2	9.5	11.6	6.6	10.9	13.2	7.8	12.2	14.4	-	-	-
$n_C - n_X = +8$	4.8	9.2	12.0	6.3	10.7	13.7	7.7	12.2	15.0	-	-	-	-	-	-
$n_C - n_X = +10$	4.1	7.8	10.8	5.5	9.2	12.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$n_C - n_X = +12$	4.1	7.3	5.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(vgl. Tabelle 29)

2.4. Einfluß von Wasserüberschuß auf die Schichtabstände der Lecithinkomplexe

In freien Lecithinen ist die Konformation der Moleküle, insbesondere die des polaren Restes, stark abhängig vom Wassergehalt. Bei wasserfreien Lecithinen sind die polaren Reste ziemlich flach zur Bilayerebene angeordnet und tragen zur Molekülhöhe mit ca. $8 \text{ \AA}$ bei. Im hydratisierten Zustand richten sich die PCG-Reste auf und erreichen eine Höhe von maximal $11\text{--}12 \text{ \AA}$. Dies wird zurückgeführt auf die Adsorption von Wassermolekülen in der polaren Region der Lecithinbilayer. Bereits 4–5 Wasser sollen die maximale Aufrichtung des PCG-Restes bewirken.

In der vorliegenden Arbeit war der Ausschluß von Wasser bzw. die Untersuchung bei definiertem Hydrationsgrad aus apparativen Gründen nicht zu verwirklichen. Es ist daher nicht auszuschließen, daß in den Komplexen Hydrate vorliegen.

Um einen Hinweis auf den Hydrationsgrad in den Komplexen zu erhalten wurden einige Proben mehrere Tage unter Wasser aufbewahrt und anschließend im Markröhrchen direkt in dieser wässrigen Umgebung bei Raumtemperatur untersucht. In Tabelle 33 sind diese Ergebnisse ($d_{\text{H}_2\text{O}}$) mit den Schichtabständen $d\beta_0$ und $d\beta_1$ verglichen.

Die erhaltenen Schichtabstände liegen durchwegs zwischen $d\beta_0$ (0°C) und $d\beta_1$ (Raumtemperatur). Für $n_{\text{C}} - n_{\text{X}} = + 4$ unterscheiden sich die unter Wasser gemessenen Schichtabstände ($d_{\text{H}_2\text{O}}$) nur wenig von den Werten, die ohne Wasserzufuhr bei Raumtemperatur beobachtet wurden ($d\beta_1$). Im Mittel tritt aber eine leichte Erhöhung auf, die zwischen $+ 0.4 \text{ \AA}$ und $+ 0.9 \text{ \AA}$ liegt. Dieser Wert ist erheblich kleiner als der kleinste Durchmesser eines Wassermoleküls. Wenn er auf Hydratbildung beruht, müssen in der ursprünglichen Raumtemperaturform Hohlräume enthalten sein, so daß eine geringfügige zusätzliche Aufweitung die Aufnahme von Wasser er-

möglichst. Es könnte aber auch sein, daß die unterschiedliche Ladungsdichte nur in einzelnen Schichtzwischenräumen Strukturen begünstigt, welche Wasser aufnehmen können. Der Röntgenstrahl würde dann mitteln. Man könnte bei dieser Deutung extrapolieren, daß etwa jede fünfte bis sechste Schicht unter dem Wassereinfluß eine Strukturänderung erleidet. Der DLL-Komplex von Stearylammonium-Montmorillonit verhält sich unter Wasser ebenso wie die bisher beschriebenen Systeme ($n_C - n_X = +4$). Beim DPL-Komplex von Behenylammonium-Montmorillonit und bei den Systemen, in denen das Kation 8 oder 10 C-Atome mehr hat als der Fettsäurerest der Lecithine macht sich der Wassereinfluß sehr viel stärker bemerkbar. Hier ist bei Raumtemperatur der Schichtabstand unter Wasser um 2.5-3.7 Å höher als im "wasserfreien" Zustand. Die beiden experimentellen Werte von 2.5 bzw. 2.8 Å stimmen sehr gut mit der Dicke eines Wassermoleküls überein. Der Wert von 3.7 Å ist etwas zu groß dafür.

Tab. 33: Vergleich der Schichtabstände unter Wasser d_{H_2O} (Å) mit den Schichtabständen d_{β_0} (Å) und d_{β_1} (Å).

System	n_C	n_X (DXL)	d_{H_2O}	d_{β_0}	d_{β_1}	$d_{H_2O} - d_{\beta_1}$
$n_C - n_X = +4$	16	12 (DLL)	60.0	62.0	59.1	0.9
	18	14 (DML)	64.9	67.2	64.3	0.6
	22	16 (DPL)	74.8	77.3	74.4	0.4
$n_C - n_X = +6$	18	12 (DLL)	60.4	62.1	59.9	0.5
	22	16 (DPL)	72.9	72.4	70.1	2.8
$n_C - n_X = +8$	22	14 (DML)	70.0	70.5	67.5	2.5
$n_C - n_X = +10$	22	12 (DLL)	66.7	66.0	63.0	3.7

Die Deutung ist nicht willkürfrei durchzuführen. Man könnte postulieren, daß in diesen Fällen einfach zwischen die Silicatschicht und die polare Gruppe des Lecithinmoleküls eine

Wasserschicht eingeschoben wird ohne daß sich die Orientierung des PCG-Restes charakteristisch verändert. Man könnte aber auch annehmen, daß durch die Aufnahme von Wasser eine Umorientierung des PCG-Restes erzwungen wird.

Qualitativ läßt sich der stärkere Wassereinfluß bei Komplexen mit wesentlich längeren Kationketten leicht verstehen. Durch die Wasseraufnahme muß das Hohlraumvolumen verkleinert werden, weil dadurch die Lecithinmoleküle mit den kürzeren Alkylketten von der Silicatschicht abgehoben werden könnten. Schwierigkeiten bereitet dabei allerdings, daß der Übergang im System mit $n_C - n_X = + 6$ zwischen den Komplexen $n_C = 18/\text{DLL}$ und $n_C = 22/\text{DPL}$ liegt. Ob die überlagerte Van der Waals-Energie zwischen den parallelen Silicatschichten hier zur Deutung ausreicht, läßt sich nur schwer quantitativ abschätzen, weil die Genauigkeit solcher Abschätzungen beschränkt ist. Geht man davon aus, daß bei den plättchenförmigen Teilchen die Van der Waals-Anziehung mit $1/d^2$ abklingt, dann sollte dieser Beitrag weniger als 10 % ausmachen.

Die Frage, ob die Phasen Hydrate darstellen, läßt sich daher auch trotz des Vergleiches mit eindeutig wasserinduzierten Abstandserhöhungen nicht sicher entscheiden. Die Abstandsdifferenzen machen einen Wassereinfluß aber sehr wahrscheinlich. Um bei 0°C einheitliche Schichtabstände zu erreichen, wurden die Proben relativ lange bei dieser Temperatur gehalten. Die Proben waren dabei verschlossen, so daß die Wasseraufnahme nur während der Röntgenaufnahme hätte erfolgen können.

Zur Lecithinbilayer in freiem Zustand besteht hier ein wesentlicher Unterschied. In der freien Bilayer kann sich der mittlere laterale Abstand beliebig verändern. Im Schichtzwischenraum der Silicate besteht eine starke Wechselwirkung zwischen den in den Schichten fixierten negativen Ladungen und den positiven Ladungen in der Bilayer, welche eine sehr viel engere Variationsbreite in der Packung zulassen.

2.5. Stöchiometrie der Lecithinkomplexe

Wie bei den Triglyceridkomplexen ist die direkte Bestimmung der Stöchiometrie auch bei den Lecithinkomplexen nicht möglich. Eine Abschätzung kann aber wieder über Volumenbetrachtungen durchgeführt werden, wenn man davon ausgeht, daß die Packungsdichte der Lecithine im Schichtzwischenraum vergleichbar ist mit der Packungsdichte in den freien Lecithinen. Im Vergleich zu den Triglyceridkomplexen ist hier die quantitative Abschätzung aber problematischer, weil die Dichten wegen der hygroskopischen Eigenschaften weniger genau bekannt sind. Meist liegen nur rechnerische Abschätzungen vor. Dazu kommt, daß die Menge an Hydratwasser nicht bekannt ist. Praktisch wird daher auf die von TARDIEU und LUZZATI (236) aus kristallographischen Daten berechneten Werte zurückgegriffen. Experimentelle Daten sind in der Literatur bisher nicht aufgeführt. Eine eigene Dichtebestimmung konnte nicht durchgeführt werden, weil die ausgesprochen teuren Substanzen nur in sehr geringen Mengen zur Verfügung standen.

2.5.1. Abschätzung der Zusammensetzung der Lecithinkomplexe

In Tabelle 34 sind die Berechnungen für die einzelnen Lecithinkomplexe zusammengestellt (β_1 - und α_1 -Phasen).

Der Rechengang ist bei den Triglyceridkomplexen ausführlich beschrieben. Wie die Werte in der 8. Spalte der Tabelle 34 a zeigen, ergeben sich für die β -Phasen 1.99-2.18 Lecithinmoleküle pro Elementarzelle. Der Mittelwert beträgt $2.06_5 \pm 0.04_5$. Diese relativ einfache stöchiometrische Beziehung deutet darauf hin, daß auf jede Grundfläche der Elementarzelle jeweils ein Molekül pro Monoschicht trifft. Praktisch dürfte der so errechnete Wert aber zu hoch sein, weil hier davon ausgegangen wird, daß der gesamte Schichtzwischenraum

gleichmäßig dicht von Lecithin erfüllt ist und keine Hohlräume vorliegen. Daß diese Überlegung richtig ist, zeigt eine einfache Flächenbetrachtung in welche man natürlich den Platzbedarf der Kationkette miteinbeziehen muß.

Die Anzahl von Alkylketten pro Elementarzelle erhält man bei Berücksichtigung der kleineren Schichtladung des Montmorillonit von 0.33 (= 0.66 pro Elementarzelle) nach

$$Z_{\text{Alk/EZ}} = 2 Z_{\text{Lec}} + 0.66.$$

Die Werte in der 9. Spalte der Tabelle 34 a liegen zwischen 4.64 und 5.01 bei einem Mittelwert von 4.79 ± 0.09 . In der Bilayerschicht stehen diesen Alkylketten Grundflächen von $2 \cdot 46.8 \text{ \AA}^2$ zur Verfügung, d.h. $19.5 \text{ \AA}^2$ pro Alkylkette. Eine so dichte Packung von Alkylketten wäre grundsätzlich möglich. Werte in dieser Größenordnung sind z.B. in kristallinen Paraffinen, Alkanolen oder Carbonsäuren beobachtet worden.

In Intercalationskomplexen ist die Packungsdichte in der Regel aber etwas geringer. Flächen von weniger als $20.8 \text{ \AA}^2$ pro Kette sind in analytisch eindeutig charakterisierten Systemen nie unterschritten worden. Bei der Abschätzung einer maximalen Kinkkonzentration in Alkanolkomplexen wurden allerdings auch Packungsdichten von $19.2 \text{ \AA}^2$ extrapoliert.

Überraschend zeigt sich hier kein markanter Einfluß der Kettenlängendifferenz zwischen Kation und Lecithin. Es werden zwar die kleinsten Werte für Z_{Lec} für die Systeme $n_{\text{C}} - n_{\text{X}} = +4$ bzw. $n_{\text{C}} - n_{\text{X}} = +6$ beobachtet, der Anstieg zu größeren oder kleineren Differenzen hin ist aber nicht sehr signifikant. Nimmt man nur die Werte der Systeme $n_{\text{C}} - n_{\text{X}} = +4$ und $n_{\text{C}} - n_{\text{X}} = +6$, so errechnen sich $19.8 \text{ \AA}^2$ pro Alkylkette. Es erscheint daher sinnvoll, eine Korrektur für das Hohlraumvolumen zu versuchen.

Eine entsprechende Abschätzung für die α -Phasen ist von vornherein problematischer, weil die einzusetzende Dichte bzw. das Molekülvolumen für das Lecithin hier unsicher ist. Trotzdem zeigen die Werte in der Spalte 8 der Tabelle 34 b für die Zahl der Lecithinmoleküle pro Elementarzelle einen relativ geringen Gang. Die Werte aller untersuchten Komplexe liegen zwischen 1.54 und 1.75 mit einem Mittelwert von 1.65 ± 0.06 . Die Rechnung bestätigt, daß auch hier der Phasenübergang $\beta_{\omega} \rightarrow \alpha_1$ mit einem Auspressen von Lipidmolekülen aus dem Schichtzwischenraum verbunden ist.

Die Umrechnung auf den Platzbedarf der Alkylketten unter Berücksichtigung der Kationen liefert auch hier wieder zu niedrige Werte für α -Phasen, sodaß auch für diese Systeme eine Hohlraumabschätzung notwendig wird.

2.5.2. Abschätzung des Hohlvolumens im Schichtzwischenraum

Für die Abschätzung des Hohlraumvolumens kann man von zwei unterschiedlichen Betrachtungsweisen ausgehen. Bei der allgemeineren davon berücksichtigt man nur den Flächenbedarf einer Alkylkette wie er in den verschiedensten Intercalationskomplexen experimentell festgestellt worden ist. Dieser Wert liegt in den β_o -Phasen zwischen 21 und 23 Å². In der vorliegenden Arbeit wurde ein Wert von 22.5 Å² pro Alkylkette eingesetzt. Da pro Elementarzelle 2×46.8 Å² zur Verfügung stehen, können in diesem Bereich der Bilayer 4.16 Alkylketten, d.h. $0.5 \cdot (4.16 - 0.66) = 1.75$ Lecithinmoleküle untergebracht werden. Diese Anzahl ist etwas niedriger als der Wert, den man für dichte Raumerfüllung mit Lecithin über die Volumenbetrachtung erhält. Die Differenz muß einem Hohlraumvolumen entsprechen (= HV I pro Elementarzelle; vgl. Tab. 34, Spalte 10).

In Übereinstimmung mit den Erwartungen zeigt sich experimentell, daß dieses Hohlraumvolumen von den Lecithinkomplexen mit $n_C - n_X = -6$ zu den Komplexen mit $n_C - n_X = +4$ bzw. $+6$ absinkt und dann für größere Differenzen wieder ansteigt. Ohne Rücksicht darauf, ob das absolute Hohlraumvolumen richtig ist, ergibt z.B. die Differenz zwischen $n_C - n_X = -6$ und den kleineren Werten mit $n_C - n_X = +6$ ca. $218 \text{ \AA}^3$. Wenn man für den Flächenbedarf einer senkrecht stehenden Alkylkette $22.5 \text{ \AA}^2$ einsetzt, so ergibt sich für den Volumenbedarf einer Methylengruppe in einer solchen Anordnung ein Wert von $22.5 \times 1.265 \text{ \AA}^3 = 28.5 \text{ \AA}^3$. In der Differenz des Hohlraumvolumens einer Elementarzelle wären also $218 : 28.5$ Methylengruppen unterzubringen. Auf diese Grundfläche bezogen, die für ein Kation zur Verfügung steht, bedeutet dies $7.6 : 0.66 = 11.5$ Methylengruppen. Dies entspricht relativ gut der Differenz der Kationen zwischen den Systemen $n_C - n_X = -6$ und $n_C - n_X = +6$.

Auch der Gang in den dazwischenliegenden Systemen mit $n_C - n_X = \text{const.}$ paßt in diese Reihe. Erwartungsgemäß steigt mit $n_C - n_X \geq 8$ das Hohlraumvolumen wieder an, weil hier die Alkylketten des Kations zusätzlich Platz beanspruchen und die Hohlräume einengen.

Die Absolutbeträge für das Hohlraumvolumen HV I stimmen dagegen wesentlich weniger gut als der Gang im Hohlraumvolumen in Abhängigkeit von der Kettenlängendifferenz. Bei der vorliegenden Betrachtung müßte man annehmen, daß auch im System $n_C - n_X = +4$ bzw. $+6$ noch beachtliche Hohlräume vorliegen, zu deren Deutung man entweder postulieren muß, daß Wasser gebunden ist, oder im PCG-Rest größere Hohlräume verbleiben, oder auch, daß einige Voraussetzungen für die quantitative Abschätzung zu ungenau sind.

Einer der entscheidenden Werte für die Abschätzung ist hier der Flächenbedarf einer Alkylkette in der Bilayerpackung. Dafür wurde ein Wert von $22.5 \text{ \AA}^2$ eingesetzt, der in etwa einem Mittelwert im beobachteten Platzbedarf der β_o -Phasen von Intercalationskomplexen mit den verschiedensten Wirsgittern darstellt. Aus der Kristallstruktur von DML errechnet sich für die Fettsäurealkylketten eine Querschnittsfläche

von $19.0 \text{ \AA}^2$ (230). Bei einer ebenso dichten Packung im Schichtzwischenraum könnten pro Elementarzelle 2.13 Lecithinmoleküle Platz finden. Dieser Wert ist geringfügig höher als die bei der Volumenbetrachtung abgeleiteten Werte (2.07 ± 0.04). Die größten Differenzen erhält man wieder für $n_C - n_X = +4$ und $n_C - n_X = +6$. Da aber gerade in diesen Systemen das Hohlvolumen im Schichtzwischenraum besonders klein sein sollte, kann man annehmen, daß bei den Lecithin-Intercalationskomplexen die Packungsdichte der Alkylketten geringer sein sollte als bei freien Lecithinen.

In einer anderen Betrachtungsweise kann man davon ausgehen, daß sich der Volumbedarf eines Lecithinmoleküls zusammensetzt aus dem Volumenanteil der Alkylketten und dem Anteil des polaren PCG-Restes. Setzt man für letzteren $323.5 \text{ \AA}^3$ (vgl. S. 281) und für den Flächenbedarf pro Alkylkette (A_{Alk}) als Grenzwerte $22.5 \text{ \AA}^2$ und $19.0 \text{ \AA}^2$, also wieder einen Gehalt von $Z_{\text{Lec}} = 1.75$ bzw. 2.13 Lecithinmolekülen pro Elementarzelle, so läßt sich der Volumenanteil pro Elementarzelle berechnen, der von Lecithinmolekülen mit n_X C-Atomen in den Fettsäureketten eingenommen wird:

$$V_{\text{Lec/EZ}} = 2 Z_{\text{Lec}} \cdot n_X \cdot 1.265 \cdot A_{\text{Alk}} + Z_{\text{Lec}} \cdot V_{\text{PCG}}$$

Die Differenz zum Gesamtvolumen V_{EZ} , das durch die Schichtaufweitung entsteht, entspricht dann einem Hohlraumvolumen. In Tabelle 34 sind diese Hohlvolumina - HV II für einen Flächenbedarf von $22.5 \text{ \AA}^2$, HV III für $19.0 \text{ \AA}^2$ - in den Spalten 12 und 14 aufgeführt. Ihre Beträge sind viel kleiner als die nach der ersten Methode berechneten (HV I) und sie sind unabhängig vom Dichtewert freier Lecithine.

Auch nach dieser zweiten Methode erhält man für die Gruppen $n_C - n_X = +4$ und $n_C - n_X = +6$ die geringsten Hohlräume. Der Unterschied zwischen $n_C - n_X = -6$ und $n_C - n_X = +6$ beträgt sowohl für HV II als auch für HV III ca. $178 \text{ \AA}^3$. Diese Differenz entspricht anteilmäßig für 0.66 Kationen pro Elementarzelle etwa 9.5 Methylengruppen bei einer Alkylkettengrundfläche von $22.5 \text{ \AA}^2$ und etwa 11.2 Methylengruppen bei

einer Grundfläche von $19.0 \text{ \AA}^2$. Theoretisch sollte bei $n_C - n_X = -6$ gegenüber $n_C - n_X = +6$ das Hohlraumvolumen um einen Betrag größer sein, der 12 Methylengruppen entspricht. Die Annahme einer sehr dichten Kettenpackung mit einem Flächenbedarf von kaum mehr als $19 \text{ \AA}^2$ pro Alkylkette könnte daher der Realität am nächsten kommen. Für $n_C - n_X = +4$ und $+6$ werden dabei zum Teil negative HV III-Werte berechnet, so daß man auch hieraus ableiten könnte, daß die Packung im Schichtzwischenraum etwas lockerer sein sollte als in freien Lecithinen. Bei der Berechnung wurde allerdings die Möglichkeit von Packungsfehlern nicht berücksichtigt; die berechneten Absolutbeträge für das Hohlraumvolumen können daher sehr ungenau sein.

In den Spalten 11, 13 und 15 der Tabelle 34 ist die Anzahl von Alkylketten pro Elementarzelle aufgeführt, die sich unter Einbeziehung der jeweiligen Hohlräume (HV II und HV III) ergibt.

Bei HV I war die Annahme von 4.16 Ketten pro Elementarzelle ($= Z'_{\text{Alk}}$) die Grundvoraussetzung zur Hohlraumberechnung. Auch bei den Ansätzen für HV II und HV III ist über die eingesetzten Flächenwerte von 22.5 und $19.0 \text{ \AA}^2$ die Kettenanzahl pro Elementarzelle praktisch vorausgesetzt ($Z'_{\text{Alk}} = 4.16$ bei HV II und $Z'_{\text{Alk}} = 4.93$ bei HV III). Die berechneten Werte für HV II sind aber um 0.20 – 0.25 größer, die Werte für HV III um 0.24 kleiner. Auffallend ist, daß für HV III in allen Fällen der gleiche Wert von $Z'_{\text{Alk}} = 4.69$ resultiert, während für HV II die Werte Z'_{Alk} zwischen 4.36 und 4.41 schwanken.

In Tabelle 34 b sind die entsprechenden Berechnungen für α_1 zusammengestellt. Es wurden prinzipiell die gleichen Voraussetzungen zugrundegelegt. Entsprechend der helicalen Anordnung der Alkylketten in der α -Phase, die vom Flächenbedarf her einem Neigungswinkel von 46° bei all-anti-Konformation entspricht, wurden die zugrundegelegten Werte für den Flächenbedarf einer Alkylkette (22.5 bzw. $19.0 \text{ \AA}^2$) umgerechnet.

Bei den berechneten Hohlraumvolumina HV II und HV III treten für die α -Phase auffallend häufig negative Werte auf, die bis zu $-250 \text{ \AA}^3$ betragen. Als Ursache kommt in Frage, daß die eingesetzten Alkylkettengrundflächen zu klein gewählt wurden. Andererseits könnten die Negativwerte auch darauf beruhen, daß die Konformationsänderung der Kationketten nicht berücksichtigt wurde. In den ungequollenen n-Alkylammonium-Montmorilloniten haben die Kationketten all-anti-Konformation, während in der α_1 -Phase in den Intercalationskomplexen eine helicale Konformation auftritt und damit die Kettenquerschnittsfläche größer sein muß. In der Rechnung führt diese Vernachlässigung zu einer zu hohen Alkylkettenkonzentration.

Tab. 34: Abschätzung der Alkylkettenkonzentration Z_{Alk} und der Hohlraumvolumina HV für β_1 und α_1 bei den Lecithinkomplexen der n-Alkylammonium-Montmorillonite

Spalte 1:	Kettenlängenverhältnis y in den einzelnen Systemen $n_C - n_X = \pm y$
Spalte 2:	C-Atomzahl der Alkylketten in Kation n_C und Fettsäurerest n_X
Spalte 3:	Schichtabstand $d(n_C)$ des n-Alkylammonium-Montmorillonits
Spalte 4:	Schichtabstand des Lecithinkomplexes $d\beta_1$ bzw. $d\alpha_1$
Spalte 5:	Schichtaufweitung durch die Intercalation $\Delta d = d\beta_1 - d(n_C)$ bzw. $\Delta d = d\alpha_1 - d(n_C)$
Spalte 6:	Volumen V_{EZ} , das durch die Intercalation pro Elementarzelle geschaffen wurde
Spalte 7:	Volumen pro Lecithinmolekül V_{Lec} (vgl. Abschn. 2.5.3.)
Spalte 8:	Maximaler Gehalt von Lecithinmolekülen pro V_{EZ} (Z_{Lec})
Spalte 9:	Maximale Anzahl von Alkylketten pro Elementarzelle $= Z_{\text{Alk}} = 2 Z_{\text{Lec}} + 0.66$
Spalten 10, 12, 14:	Berechnete Hohlraumvolumina pro Elementarzelle (HV I, HV II, HV III; vgl. Text)
Spalten 11, 13, 15:	Anzahl von Alkylketten pro Elementarzelle $Z'_{\text{Alk}}, Z''_{\text{Alk}}, Z'''_{\text{Alk}}$ unter Berücksichtigung der berechneten Hohlraumvolumina

Tab. 34: Abschätzung der Alkylkettenkonzentration Z_{Alk} und der Hohlraumvolumina $HV(\bar{Q}^3)$ für die β_1 - und α_1 -Phasen bei Lecithinkomplexen von n-Alkylammonium-Hontmorilloniten

a) Berechnungen für die β_1 -Phase

$\pm y$	n_C	n_X	$d(n_C)$ ($\bar{Q}$)	$d\beta_1$ ($\bar{Q}$)	Δd ($\bar{Q}$)	$v_{EZ}(\bar{Q}^3)$	$v_{Lec}(\bar{Q}^3)$	Z_{Lec}	Z_{Alk}	HV I ($\bar{Q}^3$)	Z_{Alk}	HV II ($\bar{Q}^3$)	Z_{Alk}	HV III ($\bar{Q}^3$)	Z_{Alk}
- 6	12	18	14.4	72.0	57.6	2695.7	1257.0	2.14	4.95	490.2	4.17	336.4	4.41	163.6	4.69
- 4	12	16	14.4	67.1	52.7	2466.4	1155.6	2.13	4.93	439.1	4.17	306.4	4.40	139.1	4.69
	14	18	15.9	72.1	56.2	2630.2	1257.0	2.09	4.84	427.4	4.16	270.9	4.41	98.1	4.69
- 2	12	14	14.4	62.0	47.6	2227.7	1052.6	2.12	4.89	389.5	4.15	266.2	4.39	105.2	4.69
	14	16	15.9	67.2	51.3	2400.8	1155.6	2.08	4.82	381.3	4.16	240.8	4.40	73.5	4.69
	16	18	17.8	72.3	54.5	2550.6	1257.0	2.03	4.72	352.0	4.16	191.3	4.41	18.5	4.69
± 0	12	12	14.4	57.3	42.9	2007.7	951.9	2.11	4.88	342.7	4.16	246.1	4.36	90.0	4.69
	14	14	15.9	62.3	46.4	2171.5	1052.6	2.06	4.79	326.3	4.17	210.7	4.38	49.0	4.69
	16	16	17.8	67.6	49.8	2330.6	1155.6	2.02	4.70	312.0	4.15	170.6	4.40	3.3	4.69
	18	18	18.1	72.7	54.6	2555.3	1257.0	2.03	4.73	352.0	4.17	196.0	4.41	23.2	4.69
+ 2	14	12	15.9	58.1	42.2	1975.0	951.9	2.07	4.81	304.6	4.17	213.4	4.36	57.3	4.69
	16	14	17.8	63.3	45.5	2129.4	1052.6	2.02	4.71	284.2	4.17	168.6	4.39	6.9	4.69
	18	16	18.1	68.4	50.3	2354.0	1155.6	2.04	4.73	335.1	4.15	204.0	4.38	26.7	4.69
	20	18	18.2	73.6	55.4	2592.7	1257.0	2.06	4.78	389.7	4.17	233.4	4.41	60.6	4.69
+ 4	16	12	17.8	59.1	41.3	1932.8	951.9	2.03	4.72	266.5	4.16	171.2	4.36	15.1	4.69
	18	14	18.1	64.3	46.2	2162.2	1052.6	2.05	4.77	315.8	4.17	201.4	4.39	39.7	4.69
	20	16	18.2	69.3	51.1	2391.5	1155.6	2.07	4.80	369.8	4.16	231.5	4.40	64.2	4.69
	22	18	20.9	74.4	53.5	2503.8	1257.0	1.99	4.64	301.7	4.16	144.5	4.41	-28.3	4.69
+ 6	18	12	18.1	59.9	41.8	1956.2	951.9	2.06	4.77	295.1	4.15	194.6	4.36	38.5	4.69
	20	14	18.2	65.1	46.9	2194.9	1052.6	2.08	4.83	347.4	4.17	234.1	4.39	72.4	4.69
	22	16	20.9	70.1	49.2	2302.6	1155.6	1.99	4.64	277.3	4.17	142.6	4.40	-24.7	4.69
	24	18	21.4	75.2	53.8	2517.8	1257.0	2.00	4.67	314.3	4.17	158.5	4.41	-14.3	4.69
+ 8	20	12	18.2	62.5	44.3	2073.2	951.9	2.18	5.01	409.3	4.16	311.6	4.36	155.5	4.69
	22	14	20.9	67.5	46.6	2180.9	1052.6	2.07	4.80	336.8	4.16	220.1	4.39	58.4	4.69
	24	16	21.4	72.8	51.4	2405.5	1155.6	2.08	4.82	381.3	4.16	245.5	4.40	78.2	4.69
+ 10	22	12	20.9	63.0	42.1	1970.3	951.9	2.07	4.80	304.6	4.16	208.7	4.36	52.6	4.69
	24	14	21.4	68.1	46.7	2185.6	1052.6	2.08	4.81	347.4	4.15	224.8	4.39	63.1	4.69
+ 12	24	12	21.4	63.6	42.2	1975.0	951.9	2.07	4.81	304.6	4.17	213.4	4.36	57.3	4.69

Tab. 34: Fortsetzung

b) Berechnungen für die α_1 -Phase

$\pm y$	n_C	n_X	$d(n_C)$ (Å)	$d\alpha_1$ (Å)	Δd (Å)	$V_{EZ}(\text{Å}^3)$	$V_{Lec}(\text{Å}^3)$	Z_{Lec}	Z_{Alk}	HV I (Å ³)	Z_{Alk}'	HV II (Å ³)	Z_{Alk}''	HV III (Å ³)	Z_{Alk}'''
- 6	12	18	14.4	61.0	46.6	2180.9	1257.0	1.73	4.13	710.2	3.00	143.4	3.90	- 16.2	4.16
- 4	12	16	14.4	57.2	42.8	2003.0	1155.6	1.73	4.13	652.9	3.00	150.0	3.87	- 1.7	4.13
	14	18	15.9	60.9	45.0	2106.0	1257.0	1.68	4.01	647.4	2.98	68.5	3.90	- 91.1	4.16
- 2	12	14	14.4	53.6	39.2	1834.6	1052.6	1.74	4.14	605.2	3.00	166.1	3.83	22.2	4.10
	14	16	15.9	57.1	41.2	1928.2	1155.6	1.67	4.00	583.5	2.99	75.2	3.87	- 76.5	4.13
	16	18	17.8	60.7	42.9	2007.7	1257.0	1.60	3.86	546.8	2.98	- 29.8	3.90	-189.4	4.16
± 0	12	12	14.4	50.1	35.7	1670.8	951.9	1.76	4.17	566.4	2.98	186.9	3.78	50.8	4.06
	14	14	15.9	53.5	37.6	1759.7	1052.6	1.67	4.00	531.6	2.99	91.2	3.83	- 52.7	4.10
	16	16	17.8	57.3	39.5	1848.6	1155.6	1.60	3.86	502.7	2.99	- 4.4	3.87	-156.1	4.13
	18	18	18.1	60.8	42.7	1998.4	1257.0	1.59	3.84	534.2	2.99	- 39.1	3.90	-198.7	4.16
+ 2	14	12	15.9	51.0	35.1	1642.7	951.9	1.73	4.11	537.8	2.98	158.8	3.78	22.7	4.06
	16	14	17.8	54.5	36.7	1717.6	1052.6	1.63	3.92	489.5	2.99	49.1	3.83	- 94.8	4.10
	18	16	18.1	58.1	40.0	1872.0	1155.6	1.62	3.90	525.8	2.99	19.0	3.87	-132.7	4.13
	20	18	18.2	61.6	43.4	2031.1	1257.0	1.62	3.89	571.9	2.98	- 6.4	3.90	-166.0	4.16
+ 4	16	12	17.8	51.5	33.7	1577.2	951.9	1.66	3.97	471.2	2.98	93.3	3.78	- 42.8	4.06
	18	14	18.1	55.0	36.9	1726.9	1052.6	1.64	3.94	500.0	2.99	58.4	3.83	- 85.5	4.10
	20	16	18.2	58.8	40.6	1900.1	1155.6	1.64	3.95	548.9	3.00	47.1	3.87	-104.6	4.13
	22	18	20.9	62.5	41.6	1946.9	1257.0	1.55	3.76	483.9	2.99	- 90.6	3.90	-250.2	4.16
+ 6	18	12	18.1	51.9	33.8	1581.8	951.9	1.66	3.98	471.2	2.99	97.9	3.78	- 38.2	4.06
	20	14	18.2	55.6	37.4	1750.3	1052.6	1.66	3.99	521.0	3.00	81.8	3.83	- 62.1	4.10
	22	16	20.9	59.2	38.3	1792.4	1155.6	1.55	3.76	444.9	2.99	- 60.6	3.87	-212.3	4.13
	24	18	21.4	63.0	41.6	1946.9	1257.0	1.55	3.76	483.9	2.99	- 90.6	3.90	-250.2	4.16
+ 8	20	12	18.2	53.3	35.1	1642.7	951.9	1.73	4.11	537.8	2.98	158.8	3.78	22.7	4.06
	22	14	20.9	56.8	35.9	1680.1	1052.6	1.60	3.85	457.9	2.98	11.6	3.83	-132.3	4.10
	24	16	21.4	60.6	39.2	1834.6	1155.6	1.59	3.84	490.1	2.99	- 18.4	3.87	-170.1	4.13
+ 10	22	12	20.9	55.2	34.3	1605.2	951.9	1.69	4.03	499.7	2.98	121.3	3.78	- 14.8	4.06
	24	14	21.4	58.9	37.5	1755.0	1052.6	1.66	3.98	523.0	3.00	86.5	3.83	- 57.4	4.10
+ 12	24	12	21.4	56.3	34.9	1633.3	951.9	1.72	4.09	528.3	2.98	149.4	3.78	13.3	4.06

Zum Volumbedarf des PCG-Restes in der zuletzt durchgeführten Überlegung spielt der Flächenbedarf und die Dicke des PCG-Restes eine wesentliche Rolle. Überlegungen zur Dicke dieses Restes in den Bilayerkomplexen der Silicate wurden bereits S. 255 angestellt. An dieser Stelle sollen die Betrachtungen weitergeführt werden.

2.5.3. Flächen- und Volumbedarf der PCG-Reste

Es wird angenommen, daß der Flächenbedarf der PCG-Reste A_{PCG} ähnlich dem von freiem Glycerylphosphorylcholin ist. Die Höhe des PCG-Restes ist aus der Extrapolation der d-Werte einer homologen Reihe von Lecithinkomplexen erhältlich. Es wurden Werte um $8 \text{ \AA}$ erhalten (vgl. Abschnitt 2.5.1. und 2.5.2.).

Mit der Molmasse von Glycerylphosphorylcholin (257.2 g) und der aus kristallographischen Daten berechneten Dichte $\rho = 1.320 \text{ g/cm}^3$ (232) ergibt sich für das Molvolumen V_M :

$$V_M = 257.2 : 1.320 = 194.85 \text{ cm}^3$$

und für das Molekylvolumen V_{PCG} :

$$V_{\text{PCG}} = V_M : N_A = 323.5 \text{ \AA}^3.$$

Für den Flächenbedarf des PCG-Restes erhält man dann mit einer Höhe von $8 \text{ \AA}$:

$$A_{\text{PCG}} = 323.5 : 8 = 40.4 \text{ \AA}^2.$$

Ebenso lassen sich auch die Volumina der verschiedenen Lecithine berechnen und der Flächenbedarf der beiden Esterketten. Wie bei den Triglyceriden stehen auch hier zwei verschiedene Werte für die Höhe einer einfachen Lecithinschicht zur Verfügung:

a) aus den freien Lecithinen: $d_{\text{Lec}} = 0.5 \times d_{\text{exp}}(\text{\AA})$,

b) aus den Lecithinkomplexen (aus $n_C - n_X = +6$):

$$d_{\text{Lec}} = 0.5 \times (d_{\text{exp}} - 9.3) (\text{\AA}).$$

In Tabelle 35 sind die so berechneten Volumina und Grundflächen der Lecithine zusammengestellt. Aus Mangel an experimentellen Dichtewerten wurden den Berechnungen für die β_1 - und α_1 -Phase jeweils die gleichen berechneten Dichten (236) zugrundegelegt.

Die Grundflächen für die β_1 -Phase von gemittelt $39.7 \text{ \AA}^2$ bzw. $37.9 \text{ \AA}^2$ stimmen recht gut mit dem aus der Kristallstruktur von DML x 2 aq berechneten Flächenbedarf von $38.9 \text{ \AA}^2$ überein. Allerdings erhält man pro Kette mit nur 18.9 - $19.8 \text{ \AA}^2$ Werte, wie sie nur in den dichten Packungen freier langkettiger Verbindungen (z.B. bei festen Paraffinen) gefunden werden. Die dichtesten Packungen langkettiger Verbindungen im Schichtzwischenraum lieferten bisher Grundflächen von mindestens 21 - $23 \text{ \AA}^2$. Diese Differenz kann von den eingesetzten Dichtewerten herrühren. Andererseits macht der Dipolcharakter der FCG-Reste eine dichtere Packung von Lecithinmolekülen im Schichtzwischenraum plausibel.

Die Flächenwerte der α_1 -Phasen liefern mit $23.1 \text{ \AA}^2$ pro Kette Grundflächen, wie sie bei n-Alkanolkomplexen mit senkrecht stehenden all-anti-Ketten erhalten werden. Das mittlere Inkrement der Schichtabstandszunahme bei Kettenverlängerung um zwei C-Atome von $0.91 \text{ \AA}$ deutet aber auf eine helicale oder stark geneigte (46°) Struktur hin. Der Flächenbedarf sollte daher entsprechend größer sein.

Auch im Vergleich zu den β_1 -Flächenwerten sind die der α_1 -Phasen zu klein. Theoretisch sollten die etwa $18.9/\sin 46^\circ = 26.3 \text{ \AA}^2$ betragen. Die Differenzen könnten darauf beruhen, daß bei der Berechnung sowohl für die β_1 - als auch für die α_1 -Phasen die gleichen Dichtewerte eingesetzt wurden.

Tab. 35: Grundflächen für die beiden Fettsäureketten in Lecithin-Monoschichten

a) Berechnung des Molekylvolumens der Lecithine V_{Lec} ($\text{\AA}^3$)

Lecithin	ρ (g/cm ³)	MG (g)	V_{Lec} ($\text{\AA}^3$)
DLL	1.0846	621.8	951.9
DML	1.0695	678.0	1052.6
DPL	1.0549	734.1	1155.6
DSL	1.0438	790.2	1257.0

b) Berechnung des Flächenbedarfs A_{Lec} der beiden Fettsäureketten für β_1 und α_1

Lecithin	Berechnungen für die β_1 -Phase				Berechnungen für die α_1 -Phase	
	Höhe einer Lecithin-Monoschicht d_{Lec} ($\text{\AA}$) aus freien Lecithinen	Lecithin-komplexen	freien Lecithinen	Lecithin-komplexen	Höhe einer Lecithin-Monoschicht d_{Lec} ($\text{\AA}$)	A_{Lec} ($\text{\AA}^2$)
DLL	24.35	25.30	39.09	37.63	21.10	45.12
DML	26.70	27.90	39.42	37.73	22.85	46.07
DPL	28.65	30.40	40.33	33.01	24.75	46.69
DSL	31.60	32.95	39.78	38.15	26.60	46.25

2.6.1. Lecithin-Mangel-Komplexe

Bei den Überlegungen zur Ableitung einer detaillierteren Struktur der Bilayerkomplexe in den Silicaten spielt die Packungsdichte der Alkylketten und die Möglichkeit zum Einbau von Hohlräumen eine entscheidende Rolle. Es erschien daher sinnvoll, die Herstellung von Bilayerkomplexen mit einem Lecithinmangel zu versuchen.

Für freie Lecithine ist eine solche Untersuchung unmöglich, weil sich jeweils die für eine Temperatur charakteristische Packung einstellen muß. In den Intercalationskomplexen stellen die Schichten des Wirtsgitters dagegen eine starre Matrix dar, welche bei hinreichend starker Wechselwirkung zwischen den polaren Gruppen der Lecithine und den Wirtsgitterschichten auch Lecithin-Mangel-Komplexe stabilisieren könnte.

Es wurde versucht, zwei Reihen von Lecithin-Mangel-Komplexen herzustellen. Als Berechnungsgrundlage dienten wieder die alkanolsaturierten Schichtsilicatkomplexe. Es wurde vorausgesetzt, daß auch bei den Lecithinen nicht mehr als 2.08 Alkylketten pro Formeleinheit gebunden werden können (entsprechend einem Flächenbedarf von $22.5 \text{ \AA}^2$ pro Alkylkette). Für eine 100 %ige Belegung des Schichtzwischenraums mit Alkylketten müßten bei der Schichtladung von 0.33 pro Formeleinheit des Montmorillonit dann $0.5 (2.08 - 0.33) = 1.75$ Moleküle Lecithin pro Formeleinheit angeboten werden. Die Adsorption an der äußeren Oberfläche des Silicats wird dabei vernachlässigt.

Für eine Reihe der Mangelkomplexe wurden bezogen auf dieses maximale Eintauschvermögen (= 100 %) nur 80 % = 1.40 Lecithinmoleküle pro Formeleinheit angeboten, für die zweite Reihe 47.5 % = 0.83 Lecithinmoleküle pro Formeleinheit. Im Hinblick auf Kettenlängendifferenzen zwischen Kation (n_C) und Lecithin (n_X) wurden folgende Systeme ausgewählt:

$n_C = n_X - 6$, d.h. Kationlänge $\ll$ Lecithinlänge

$n_C = n_X$, d.h. Kationlänge $<$ Lecithinlänge

$n_C = n_X + 6$, d.h. Kationlänge $\approx$ Lecithinlänge

$n_C = n_X + 12$, d.h. Kationlänge $\gg$ Lecithinlänge.

Die d-Werte der Mangelphasen bei Raumtemperatur und bei 0 °C werden in Tabelle 36 den entsprechenden Schichtabständen ($d\beta_1$ und $d\beta_0$) der Überschußverbindungen gegenübergestellt. Die 80 %-Proben liegen bei Raumtemperatur im allgemeinen einphasig vor. Die (001)-Interferenzen sind ziemlich integral, aber etwas verbreitert. Bei den 47.5 %-Proben sind meist zwei d-Werte gleichzeitig vorhanden, von denen einer, häufig auch beide, nur durch eine einzige Interferenz repräsentiert wird. In diesem Fall liegen also zwei Phasen in unterschiedlicher Menge nebeneinander vor. Der d-Wert der Phase, die in geringerer Menge beigemengt ist, wurde in der Tabelle eingeklammert.

Ein besonderes Charakteristikum dieser Mangelverbindungen ist, daß die Schichtabstände teilweise nur mäßig reproduzierbar sind. In der Tabelle sind die Bereiche angegeben, die bei fünf unabhängigen Meßreihen gefunden wurden. Die Bewertung der Unterschiede ist schwierig, weil hier grundsätzlich zwei konkurrierende Vorgänge zu berücksichtigen sind. Es läßt sich einerseits nicht sicher ausschließen, daß bei der Herstellung der Mangelkomplexe die Packungsdichte der Lecithine in den verschiedenen Schichtzwischenräumen unterschiedlich ist. Wenn damit unterschiedliche Schichtaufweitungen verbunden sind, würde der Röntgenstrahl mitteln. Der Meßwert könnte daher durch die zufällige Verteilung im Schichtzwischenraum beeinflusst werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß auch bei zunächst gleichmäßiger Verteilung eine Segregation in dichter und locker gepackte Bereiche auftritt. Auch diese Segregation, die aus thermodynamischen Gründen wahrscheinlicher ist, könnte zu veränderten Mittelwerten bzw. zur Aufspaltung in zwei unabhängige (001)-Folgen führen.

Tab. 36: Schichtabstände der Lecithin-Mangel-Komplexe $d_{80\%}$ und $d_{47.5\%}$ bei Raumtemperatur (RT) und 0 °C in Vergleich zu den Schichtabständen $d\beta_1$ (Raumtemperatur) und $d\beta_0$ (0 °C) der entsprechenden Überschußkomplexe

System	n_C	n_X	(DXL)	$d\beta_1(\text{\AA})$	$d\beta_0(\text{\AA})$	$d_{80\%}(\text{\AA})$ bei RT	0 °C	$d_{47.5\%}(\text{\AA})$ bei RT	0 °C
$n_C - n_X = - 6$	12	18	(DSL)	72.0	76.4	74.1-75.0	76.4	(68.0) 50.1-52.0 (24.1)	(69.6) 54.8
	14	14	(DML)	62.3	66.9	64.8-65.5	66.2	60.9-62.7 (46.5)	64.5
$n_C = n_X$	16	16	(DPL)	67.6	72.0	70.2-70.5	71.7	67.4-68.5 (56.3) (23.3)	70.9
	18	12	(DLL)	59.9	62.1	61.4-63.6	64.6	(61.8-65.3) 58.5-58.9 (22.2)	(64.8) 61.6
$n_C - n_X = + 6$	20	14	(DML)	65.1	67.2	66.7-68.6	69.7	(56.6-60.9) 44.6-45.6 (21.8)	(60.9) 45.7
	22	16	(DPL)	70.1	72.4	72.0-73.4	75.0	(68.0-69.4) 45.7-48.3	(69.0) 48.5
$n_C - n_X = + 12$	24	18	(DSL)	75.2	77.4	76.6-78.9	80.1	75.2-77.3 46.0-47.7	78.6 47.7
	24	12	(DLL)	63.6	62.0	63.0-64.9	61.3	(61.2) 47.8-51.1	61.3

Überraschend ist, daß bei den 80 %-Proben bei Raumtemperatur durchwegs höhere Schichtabstände gefunden werden als bei den Überschußpräparaten bei Raumtemperatur. Für $n_C - n_X = + 6$ und $n_C - n_X = + 12$ werden sogar höhere d-Werte erreicht als für $d\beta_0$. Bei 0°C wird eine weitere Erhöhung der d-Werte festgestellt. Für $n_C - n_X = - 6$ und $n_C = n_X$ stimmen diese bei 0°C gemessenen Schichtabstände der Mangelkomplexe ziemlich gut mit den Schichtabständen der Überschußpräparate bei 0°C ($d\beta_0$) überein. Bei $n_C - n_X = + 6$ liegen die d-Werte bei 0°C in den 80 %-Proben im Mittel um $2.5 \text{ \AA}$ über dem der Überschußproben. Bei $n_C - n_X = + 12$ ist der Schichtabstand bei 0°C kleiner als bei Raumtemperatur, sowohl in der Mangel- als auch in der Überschußprobe.

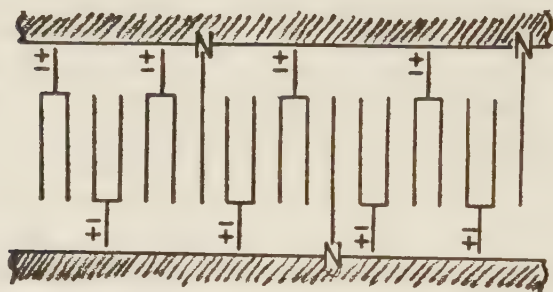
Es ist anzunehmen, daß die Erhöhung der Schichtabstände bei verringerter Packungsdichte mit einer günstigeren Hydratation bei größeren lateralen Abständen zusammenhängt. Die Maximalwerte, die in der Gruppe $n_C - n_X = + 6$ erreicht werden, ergeben für die Höhe eines PCG-Restes $10.6 \text{ \AA}$. Dies ist um $1-2 \text{ \AA}$ mehr als in den Überschußphasen der gleichen Gruppe für $d\beta_1$ bzw. $d\beta_0$ erreicht wird. Die Schichtabstandserhöhung durch das Quellen scheint wieder abhängig vom Hohlraumvolumen im Schichtzwischenraum zu sein.

Mit den bisherigen Überlegungen stimmt überein, daß die Ergebnisse der Proben mit einem Defizit im Lecithinangebot von 52.5 % sehr viel komplizierter zu deuten sind.

Hier werden in der Regel zwei Phasen nebeneinander beobachtet, von denen die eine mit den höheren Schichtabständen meist etwas niedrigere $d_{(001)}$ -Werte liefert als die β_1 -Phase der Überschußpräparate. Die zweite Phase liefert Schichtabstände zwischen 44.6 und 52.0 $\text{\AA}$.

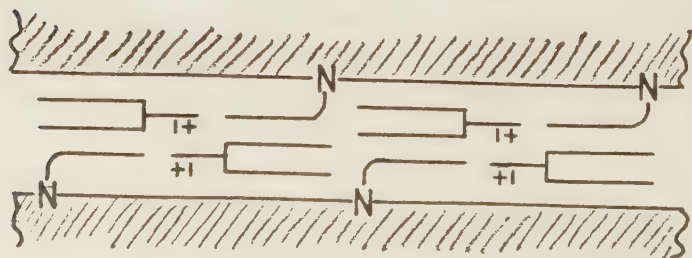
Hier ist die Entscheidung nicht mehr sicher, ob es sich um Bilayerkomplexe oder verzahnte Monolayerstrukturen ähnlich folgender Skizze handelt.

In diesem Schema müßte man allerdings annehmen, daß die PCG-Reste sehr steil zur Silicatschicht orientiert sind.



Eine genauere Diskussion dieser Komplexe erscheint problematisch, weil deren Röntgenreflexe in den meisten Fällen stark verbreitert und durch Überlagerung mit den Interferenzen der zweiten vorhandenen Phase weniger genau auszuwerten sind. Formal würde man erwarten, daß bei diesen Phasen mit einem größeren Lecithinmangel die Aufnahme von Wasserdampf aus der Luft eine größere Rolle spielt. Die Schichtabstände bei 0°C sind aber nur geringfügig erhöht. Für die Phase mit den kleineren Schichtabständen liegt die Erhöhung meistens sogar nahe an der experimentellen Fehlergrenze.

In einigen Fällen wurden zusätzlich besonders breite (001)-Interferenzen beobachtet, die einem Schichtabstand von $21.8\text{--}24.1\text{ \AA}$ entsprechen. Für die entsprechenden Ausgangsmontmorillonite sind sie durchwegs zu hoch. Möglicherweise handelt es sich hier um Domänen mit flachliegenden Lecithinschichten, entsprechend folgender Skizze:



2.6.2. Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der Lecithin-Mangel-Komplexe

Die Abb. 71-74 zeigen das temperaturabhängige Verhalten der Schichtabstände der Lecithin-Mangel-Komplexe im Vergleich zu dem temperaturabhängigen Verhalten der Überschußverbindungen.

Die charakteristischen Größen ($d\beta$, $d\alpha$ und $T_{\beta/\alpha}$) sind in Tabelle 37 zusammengefaßt.

Die 80 %-Proben zeigen ein ähnliches Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur wie die Überschußpräparate. Die β -Phasen liegen insgesamt um 1.5-3.2 Å höher; sie weisen aber ebenfalls eine stufige Abstandsabnahme von β_0 bis β_w auf. Die Umwandlungstemperaturen sind um 2-10 °C erniedrigt, die Umwandlungsintervalle dagegen ähnlich.

Diese summarischen Beobachtungen erscheinen zunächst widerspruchsvoll. Besonders verwunderlich ist die Beobachtung, daß die β -Phasen bei Lecithinmangel höhere d -Werte liefern als bei Lecithinüberschuß. Zur Deutung stehen zwei einfache Möglichkeiten zur Auswahl. Bei einer geringeren Packungsdichte im Schichtzwischenraum könnte leichter Wasser aufgenommen werden und Strukturen wasserhaltiger Bilayersysteme könnten stabilisiert sein.

Es könnte aber auch sein, daß bei Lecithinmangel kein freies Lecithin in Kontakt mit den Lecithinkomplexen mehr vorliegt. Dadurch könnten im Schichtzwischenraum metastabile Systeme über einen größeren Temperaturbereich hinweg beobachtbar sein, weil sich bei einer Umwandlung erst die Keime einer zweiten Phase bilden müssen. Bei einem Überschuß könnte die zweite Phase a priori vorhanden sein, so daß die jeweilige Gleichgewichtseinstellung ungehemmt ablaufen kann.

Wenn die zweite Phase neu gebildet werden muß, ist zur Keimbildung eine Übersättigung notwendig. Solange diese kritische Übersättigung nicht erreicht wird, müßten metastabile Phasen auftreten.

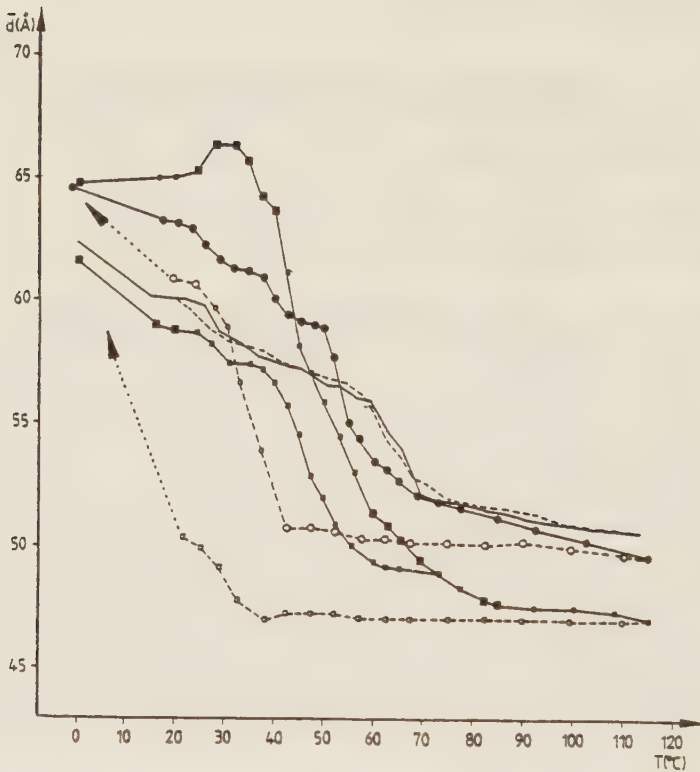


Abb. 71: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Dilauroyllecithinkomplex von Octadecylammonium-Montmorillonit bei Dilauroyllecithin-Unterschuß

Zeichenerklärung:

- 20 % Unterschuß, Aufheizen
- 20 % Unterschuß, Abkühlen
- 52.5 % Unterschuß, Aufheizen
- 52.5 % Unterschuß, Abkühlen

Die durchgezogene Kurve ohne eingetragene Meßpunkte stellt das Verhalten des Komplexes bei Lecithin-Überschuß dar.

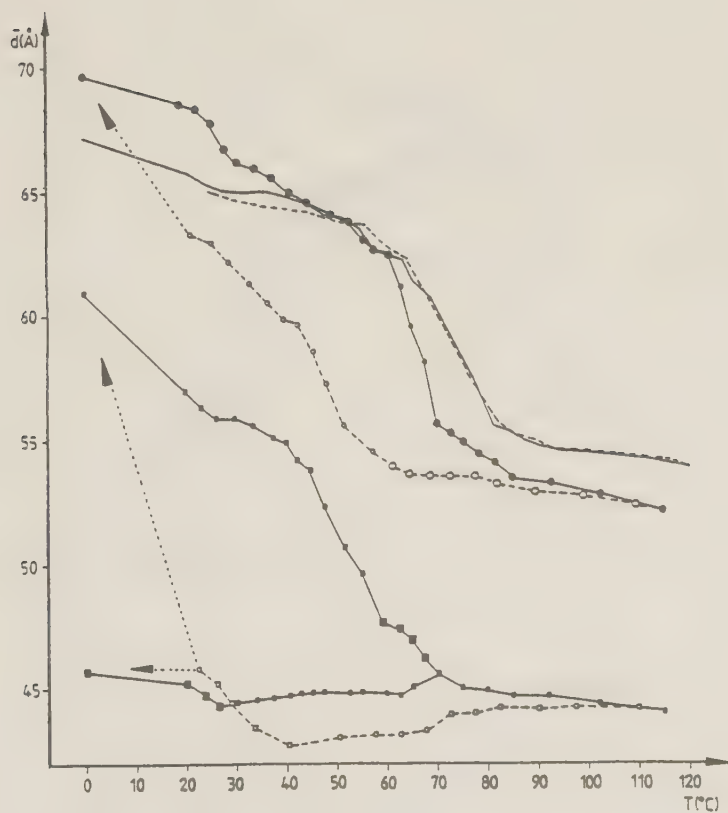


Abb. 72: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Dimyristoyllecithinkomplex von Eicosylammonium-Montmorillonit bei Dimyristoyllecithin-Unterschuss



Abb. 73: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Dipalmitoyllecithin-Komplex von Docosylammonium-Montmorillonit bei Dipalmitoyllecithin-Unterschub

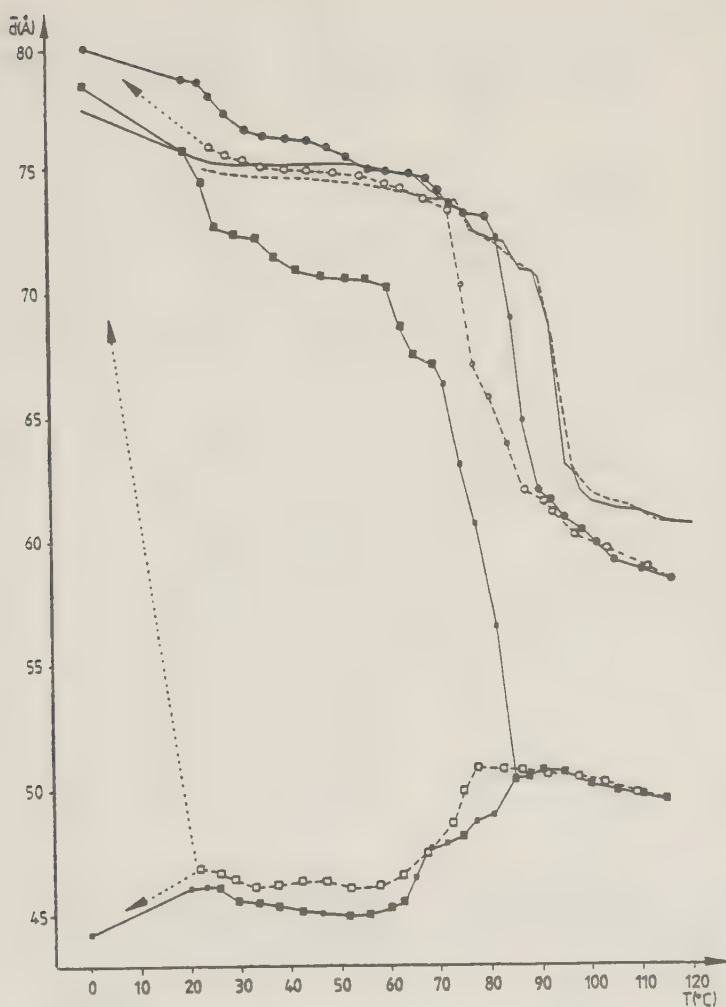


Abb. 74: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Distearoyllecithinkomplex von Tetracosylammonium-Montmorillonit bei Distearoyllecithin-Unterschuß

Tab. 37: Charakteristische Meßdaten für die Schichtabstände der Lecithin-Mangel-Komplexe in Abhängigkeit von der Temperatur und im Vergleich zu den Meßdaten der entsprechenden Überschußkomplexe (= 130 %).

n_C	n_X	(DXL)	Lecithin- Angebot	$d\beta_0$	$d\beta_1$	$d\beta_2$	$d\beta_3$	$d\beta_\omega$	$d\alpha_1$	$T\beta/\alpha$	Umwandlungstemp. ($^{\circ}C$)
18	12	(DIL)	130 %	62.1	59.9	57.1	56.3	55.7	51.9	64	59-69
			80 %	64.6	63.1	61.2		58.9	53.4	ca. 54	ca. 50-60
			47.5 %	64.8 61.6	65.0 58.7	66.4 57.4	65.7	(63.6) 56.6	51.4 49.9	ca. 50 ca. 47	ca. 40-60 ca. 40-55
20	14	(DML)	130 %	67.2	65.1	64.0	62.4	60.8	55.6	75	69-81
			80 %	69.7	68.6	66.2		62.5	55.8	ca. 66	ca. 60-70
			47.5 %	60.9 45.7	55.9 (ziemlich linear bis 115°C)			53.9	47.5	ca. 50	ca. 40-60
22	16	(DPL)	130 %	72.4	70.1	69.2	68.2	65.8	59.2	86	81-91
			80 %	75.0	72.8	69.8	(68.0)	66.3	59.3	ca. 84	ca. 80-90
			47.5 %	(69.0) 48.5	(68.0) 49.1					?	?
24	18	(DSL)	130 %	77.4	75.2	73.3	72.0	70.8	63.0	92	89-95
			80 %	80.1	78.9	76.4	75.0	73.2	62.1	ca. 86	ca. 80-90
			47.5 %	78.6	76.0	72.6	70.7	67.2	50.5	ca. 77	ca. 70-85
					47.7 bis 44.7						

In Abb. 72 ist das System $n_C = 20/\text{DML}$ dargestellt. Die durchgezogene Kurve ohne eingetragene Meßpunkte stellt das Verhalten des Komplexes bei Lecithinüberschuß dar. Die dazugehörige gestrichelte Linie gilt für die Abkühlung und zeigt nur in engen Temperaturbereichen eine Verzögerung in den Umwandlungen, liefert aber überwiegend identische Werte.

Die Aufheizkurve bei einem Lecithindefizit von ca. 20 % liefert bis zu ca. 45 °C höhere d-Werte. Es wäre möglich, daß hier die Hohlräume durch Wasser stabilisiert sind.

Erwartungsgemäß erfolgt die β/α -Umwandlung bei niedrigeren Temperaturen, die α -Werte liegen zudem niedriger als in der Überschußverbindung. Besonders auffallend wird der Unterschied beim Abkühlen. Das Lecithindefizit wirkt sich markant auf die β/α -Umwandlung aus. Diese erstreckt sich über einen Temperaturbereich von ca. 35 °C. Der ursprüngliche Endwert wird erst nach sehr langer Lagerung bei tiefer Temperatur wieder erreicht. Dieses Verhalten ist mit einem größeren Hohlraumvolumen, in welches Wasser aufgenommen werden kann, gut vereinbar. Bei ca. 45 °C beim Aufheizen müßte dieses Wasser aus den Bilayerschichten entfernt sein. Bei der Rehydratation bei Raumtemperatur werden dagegen Stunden benötigt um aus der Luft die ursprüngliche Wassermenge wieder aufzunehmen.

Man könnte an diesem Punkt einwenden, daß es kein großer Arbeitsaufwand wäre, den Beweis für die Beeinflussung dieses Zyklus dadurch zu führen, daß man ihn einmal in Gegenwart von Wasserdampf, das andere Mal unter absolutem Wasserausschluß durchführt. Man muß aber berücksichtigen, daß ein solcher sehr einfach erscheinender Zyklus Reaktionszeiten von Monaten in Anspruch nimmt und die Erkenntnis für die Notwendigkeit solcher Zyklen sich erst durch die Diskussion der ursprünglichen Zyklen einstellt.

Bei dem großen Lecithinmangel von 52.5 % ähnelt das Verhalten der Intercalationskomplexe den Beobachtungen mit Alkanolkomplexen bei größeren Alkanoldefiziten. Zunächst treten zwei unabhängige Phasen auf, deren d-Werte sich stark unterscheiden.

Die eine davon entspricht der β -Phase. Bei der Temperatur der β/α -Umwandlung in Gegenwart von Lecithinüberschuß wird auch das Lecithin-Mangel-System einphasig. Offensichtlich reicht der Lecithingehalt in dieser Mangelphase noch aus, um die homogene Lecithin-ärmere Phase zu stabilisieren.

Mit dieser Deutung ist das Verhalten beim Abkühlen im Einklang. Zunächst bleibt der Schichtabstand beim Abkühlen konstant. Im Bereich der Umwandlungstemperatur $T_{\beta/\alpha}$ erniedrigt er sich, ohne daß eine Phasenentmischung erfolgt. Erst bei längerem Stehen bei Raumtemperatur tritt wieder die Entmischung in die beiden Ausgangsphasen auf. Dies hängt sicher mit der Keimbildung für die neu auftretende Phase zusammen, für die man bei den niedrigen Temperaturen eine hohe Übersättigung benötigt.

Zwischen den Systemen $n_C = 20/\text{DML}$, $n_C = 22/\text{DPL}$ und $n_C = 24/\text{DSL}$ bestehen nur geringe Unterschiede.

Größere Unterschiede treten auf im System $n_C = 18/\text{DLL}$. Diese Unterschiede können bis jetzt nicht befriedigend gedeutet werden, insbesondere die sehr hohen Schichtabstände in der 52.5 %-Defizit-Phase. Am einfachsten wäre wohl noch die Annahme, daß hier eine Entmischung in Lecithin-reiche und Lecithin-arme β -Phasen auftritt. Für eine solche Annahme gibt es aber aus anderen Systemen keine Analogbeispiele.

Auffallend ist die ausgeprägte Hysterese der β/α -Umwandlung beim Abkühlen. Wegen des geringen Lecithingehaltes im Schichtzwischenraum ist die Rückumwandlung offensichtlich kinetisch stark gehemmt und daher zu tieferen Temperaturen verschoben. Die Hysteresisbreite ist umso größer, je kürzer die Ketten sind.

2.7.1. Komplexverbindungen mit Eilecithin

Die in den vorstehenden Abschnitten beschriebenen Lecithinkomplexe wurden aus möglichst kettenreinen Verbindungen dargestellt. Die Ausgangskomponenten dafür sind sehr teuer, so daß die experimentellen Möglichkeiten praktisch eingeschränkt sind. Lecithingemische aus natürlichen Rohstoffen sind im Gegensatz dazu sehr preiswert und stehen für Untersuchungen praktisch unbegrenzt zur Verfügung. Als ein solches natürliches Lecithingemenge wurde Eilecithin verwendet.

Die chromatographische Untersuchung (HPLC) ergab für dieses Eilecithin drei Hauptkomponenten, die mindestens 95 % des Gemisches ausmachen. Etwa 13 % des Gemisches bestehen aus DML, 53 % aus DPL. Die dritte Hauptkomponente mit einem Anteil von etwa 30 % konnte nicht genau identifiziert werden. Es könnte sich hier um ein gemischtkettiges Lecithin handeln oder um eine Lecithin mit ungesättigten Fettsäureresten.

Das freie Lecithin liefert relativ einheitlich d-Werte von ca. 46.5 Å. Längere Aufbewahrung ohne Ausschluß von Luftfeuchtigkeit führt zu einer Erhöhung der d-Werte bis zu maximal 68 Å durch die Aufnahme von Wassermolekülen.

Die Schichtabstände der Silicatkomplexe dieses Eilecithins sind stark abhängig vom eingesetzten Überschuß. Sie sind erst reproduzierbar, wenn mehr als 100 % Überschuß angeboten werden. Dann ist auch der Höchstwert der Schichtabstände erreicht. Offensichtlich werden die Komponenten des Rohlecithin unterschiedlich fest im Schichtsilicatkomplex gebunden. Solange kein hinreichender Überschuß vorhanden ist, müssen zur Auffüllung der Phase alle Komponenten des Lecithingemisches verwendet werden. Erst bei einem genügend großen Überschuß reicht die fester gebundene Komponente aus, um einen einheitlichen Intercalationskomplex zu bilden.

Zur Komplexbildung wurden auch hier n-Alkylammonium-Montmorillonite und -Beidellite mit geradzahligen Kationketten-

längen von $n_C = 12$ bis $n_C = 22$ verwendet. Bei Lecithin-überschuß werden diese Komplexe sehr einheitlich. Dies zeigt sich unter anderem darin, daß bei den Beidellit-komplexen bis zu 30 Ordnungen von (001)-Interferenzen ausgewertet werden konnten. Sie waren innerhalb der Fehlergrenze streng integral.

In Tabelle 38 sind diese maximalen Schichtabstände der Eilecithinkomplexe zusammengestellt.

Tab. 38: Schichtabstände der Eilecithinkomplexe bei Raumtemperatur

Kationketten- länge n_C	Schichtabstände d (Å) mit	
	n-Alkylammonium- Montmorilloniten	n-Alkylammonium- Beidelliten
12	70.0 ± 0.3	65.6 ± 0.6
14	69.7 ± 0.3	68.0 ± 0.4
16	69.9 ± 0.6	68.4 ± 0.5
18	70.2 ± 0.4	70.5 ± 0.3
20	-	71.7 ± 0.7
22	73.4 ± 0.3	74.4 ± 0.3

Montmorillonit und Beidellit zeigen leicht unterschiedliches Verhalten. Bei Beidellit haben die Proben mit Tetradecyl- und Hexadecylammoniumkationen annähernd gleiche Schichtabstände. Mit längeren Alkylketten im Kation steigt der Schichtabstand leicht an. In Dodecylammonium-Beidellit ist der Schichtabstand dagegen deutlich verkürzt. Bei den Montmorillonitkomplexen sind die Schichtabstände mit Dodecyl- bis Octadecylammoniumionen innerhalb der Fehlergrenze nahezu konstant. Erst mit sehr viel längeren Kationen wird eine Erhöhung beobachtet. Offensichtlich wirkt sich das Eilecithin bei den niedriger geladenen Montmorilloniten sehr viel stärker auf die resultierenden Schichtabstände aus.

2.7.2. Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände bei Eilecithinkomplexen

Beim Studium der Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände ergeben sich wieder typische β/α -Umwandlungen. Innerhalb der β -Phasen treten mehr oder weniger stark ausgeprägte Stufen auf. In den Abb. 75-80 sind die Eilecithinkomplexe mit den jeweils entsprechenden reinen DPL-Komplexen verglichen. Der auffälligste Unterschied liegt in der β/α -Umwandlungstemperatur. Mit dem weniger einheitlichen Eilecithin ist sie um bis zu 80 °C zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Ein weiterer auffälliger Unterschied liegt in der Hysterese beim Aufheizen und Abkühlen. Je längerkettig das Kation in Montmorillonit und Beidellit wird, desto stärker ausgeprägt ist die Hysterese.

Diese Ergebnisse scheinen grundsätzliche Bedeutung zu haben. Die Fläche unter einer Hysteresiskurve stellt, soweit es sich um eine reversible Hysterese handelt, eine Entropiegröße dar. Eine Entropieveränderung eines komplexen Systems gegenüber seinem Ausgangszustand bedeutet im Sinne der mathematischen Informationstheorie eine Informationsspeicherung. Das charakteristische Auftreten unterschiedlicher Flächen unter den Hysteresiskurven bedeutet daher, daß in solchen gemischten Systemen prinzipiell Informationen unterschiedlicher Qualität gespeichert werden können.

Die Schichtabstände von β - und α -Phasen, sowie die Umwandlungstemperaturen sind wieder tabellarisch erfaßt (Tab. 39) und mit den entsprechenden Werten der reinen DPL-Komplexe verglichen.

Die wesentlich niedrigeren Umwandlungstemperaturen $T_{\beta/\alpha}$ wären am einfachsten zu deuten mit der Annahme, daß hier besonders massive Packungsfehler im Schichtzwischenraum vorliegen.

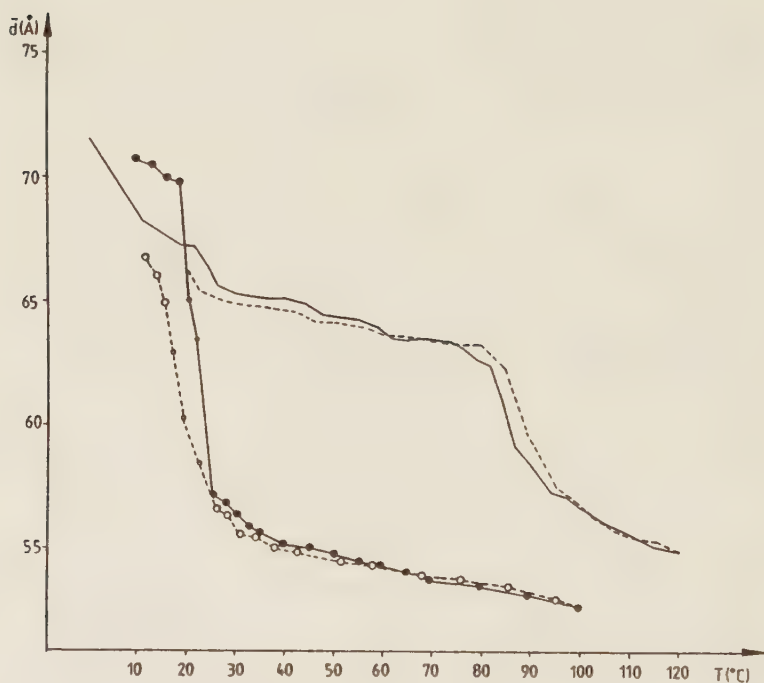


Abb. 75: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Eilecithinkomplex von Dodecylammonium-Montmorillonit

● Aufheizen

○ Abkühlen

Die Kurve ohne eingetragene Meßpunkte stellt das Verhalten des Dipalmitoyllecithinkomplexes von Dodecylammonium-Montmorillonit dar.

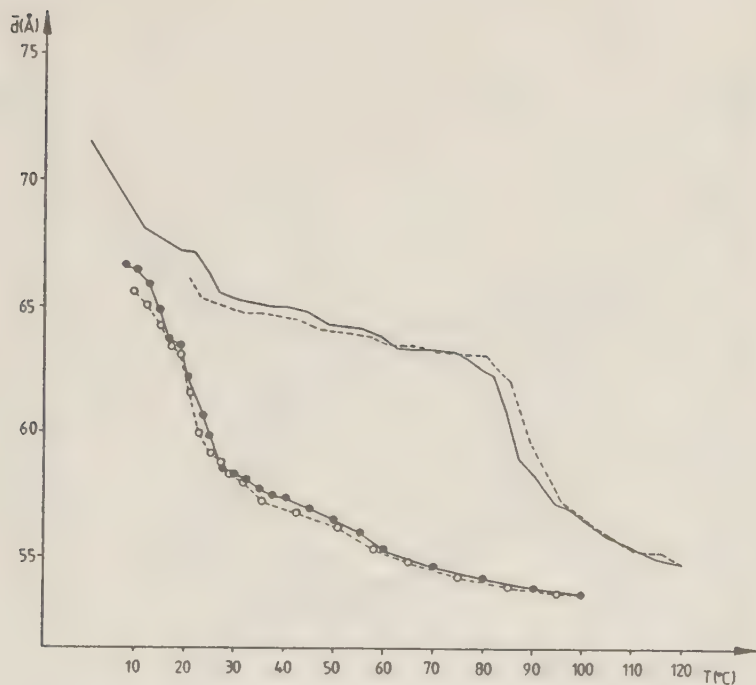


Abb. 76: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Eilecithinkomplex von Dodecylammonium-Beidellit

● Aufheizen

○ Abkühlen

Die Kurve ohne eingetragene Meßpunkte stellt das Verhalten des Dipalmitoyllecithinkomplexes von Dodecylammonium-Montmorillonit dar.

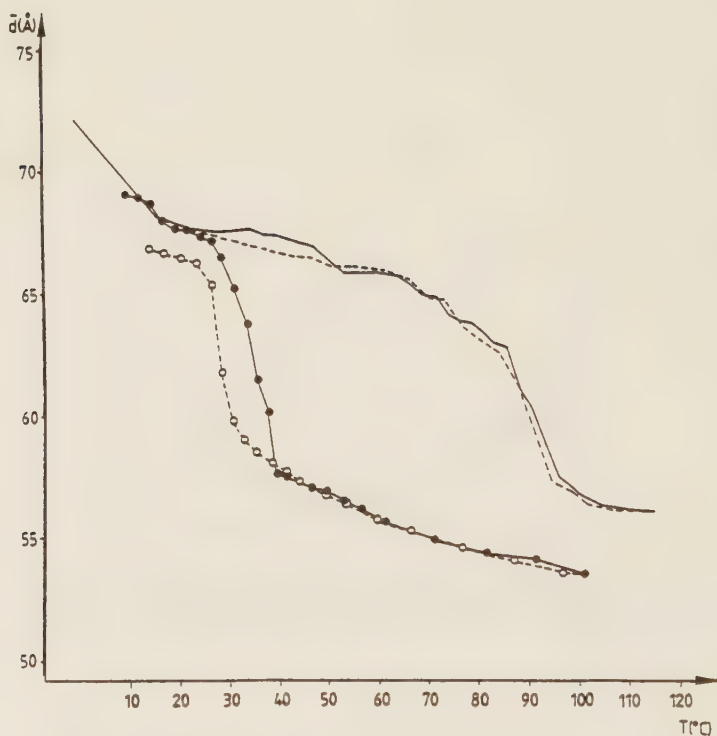


Abb. 77: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Eilecithinkomplex von Hexadecylammonium-Beidellit

● Aufheizen

○ Abkühlen

Die Kurve ohne eingetragene Meßpunkte stellt das Verhalten des Dipalmitoyllecithinkomplexes von Hexadecylammonium-Montmorillonit dar.

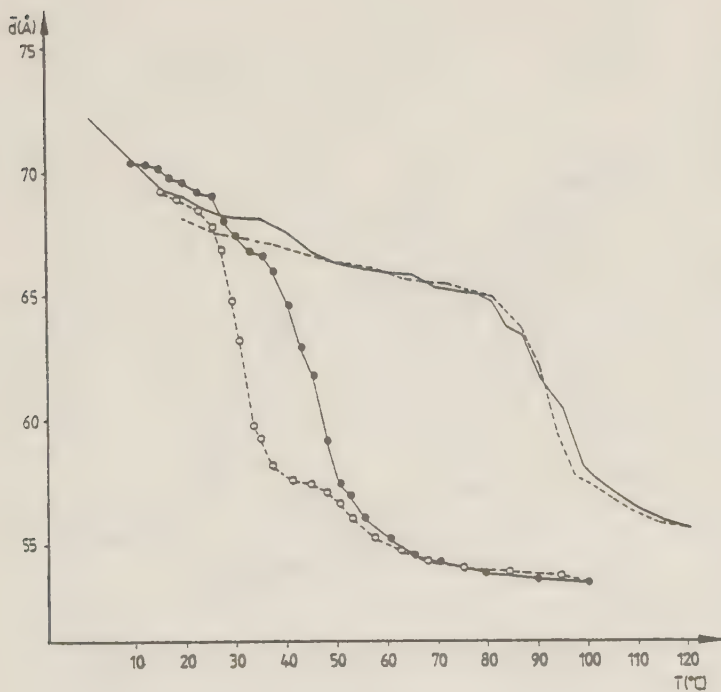


Abb. 78: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Eilecithinkomplex von Octadecylammonium-Montmorillonit

● Aufheizen

○ Abkühlen

Die Kurve ohne eingetragene Meßpunkte stellt das Verhalten des Dipalmitoyllecithinkomplexes von Octadecylammonium-Montmorillonit dar.

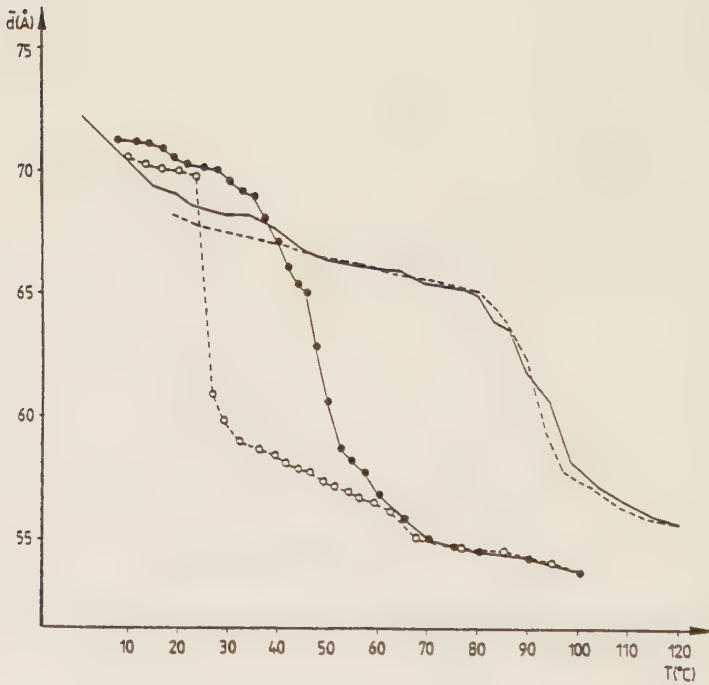


Abb. 79: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Eilecithinkomplex von Octadecylammonium-Beidellit

● Aufheizen

○ Abkühlen

Die Kurve ohne eingetragene Meßpunkte stellt das Verhalten des Dipalmitoyllecithinkomplexes von Octadecylammonium-Beidellit dar.

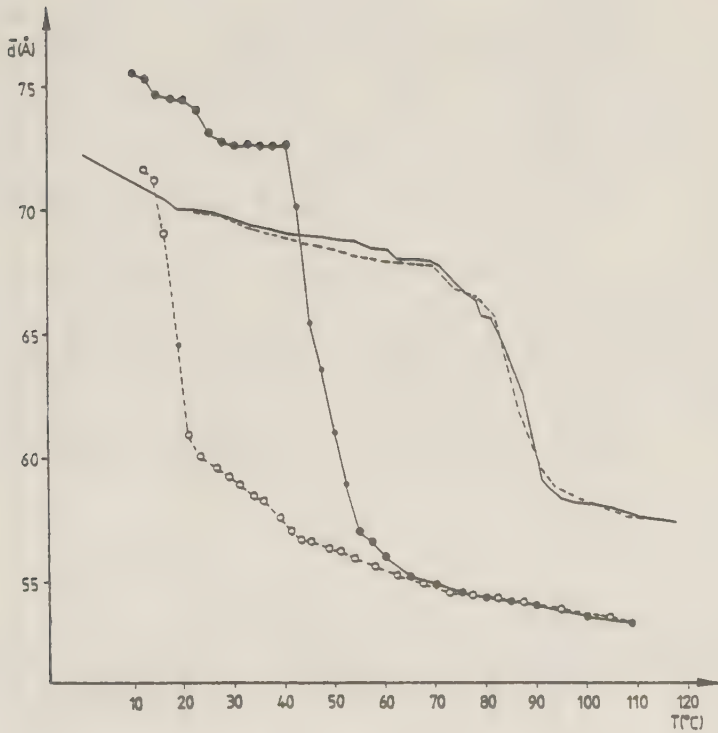


Abb. 80: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes im Eilecithinkomplex von Docosylammonium-Montmorillonit

● Aufheizen

○ Abkühlen

Die Kurve ohne eingetragene Meßpunkte stellt das Verhalten des Dipalmitoyllecithinkomplexes von Docosylammonium-Montmorillonit dar.

Tab. 39: Charakteristische Meßdaten für die Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der Eilecithinkomplexe im Vergleich zu den Meßdaten der entsprechenden reinen DPL-Komplexe

n-Alkyl- ammonium- Schicht- silicat	n _C	leci- thin	d β ₀	d β ₁	d β ₂	d β _ω	d α ₁	T β/α (°C)	Hysteresis- breite (°C)
Beidellit	12	Eilec.	66.5	63.4	-	?	58.5	ca. 23	-
Montmor.	12	Eilec.	70.4	70.0	-	?	57.1	ca. 23	ca. 5
Montmor.	12	DPL	71.5	67.1	65.1	62.3	57.2	88	-
Beidellit	16	Eilec.	68.8	67.6	-	67.0	57.4	ca. 34	ca. 10
Montmor.	16	Eilec.	-	-	-	-	-	-	-
Montmor.	16	DPL	72.0	67.6	65.7	62.6	57.3	92	-
Beidellit	18	Eilec.	71.0	70.1	69.0	65.1	58.6	ca. 48	ca. 20
Montmor.	18	Eilec.	70.4	69.3	67.3	66.6	57.5	ca. 44	ca. 15
Montmor.	18	DPL	72.2	68.4	66.2	63.5	58.1	93	-
Beidellit	22	Eilec.	-	-	-	-	-	-	-
Montmor.	22	Eilec.	75.5	74.4	-	72.6	57.0	ca. 47	ca. 28
Montmor.	22	DPL	72.4	70.1	69.2	65.8	59.2	86	-

Aus den bisher vorliegenden Messungen, bei denen die Reaktionszyklen nicht mehrmals durchlaufen wurden, läßt sich nicht sicher entscheiden ob die beobachteten Hysteresephänomene thermodynamisch bedingt sind oder mit kinetischen Hemmungen zusammenhängen.

Für den Fall, daß sie thermodynamisch bedingt sind, könnten sie als entropiebedingte Systeme Bedeutung für die Informationsspeicherung haben. Für den Fall, daß die kinetisch bedingt sind, würden sie keine reversible Informationsspeicherung darstellen. Sie könnten dann aber praktische Bedeutung für einen einseitigen Stofftransport durch die Bilayermembran haben.

Die Untersuchungen an den komplexen Eilecithinsystemen haben gezeigt, daß hier grundsätzliche naturwissenschaftliche Fragen angeschnitten werden, die mit Funktionsprinzipien von Biomembranen zusammenhängen könnten. Es erscheint daher wichtig, derartige Untersuchungen in Zukunft auf definierte Mischsysteme auszudehnen.

2.8. Vergleich der Lecithin-Schichtsilicat-Komplexe mit freien Lecithinverbänden

Zum Abschluß des Kapitels stellt sich die Frage, wieweit die hier untersuchten Lecithinkomplexe von Schichtsilicaten zum Vergleich mit freien Lecithinverbänden oder Lecithin-Protein-Bilayerkomplexen herangezogen werden können. Aus der simplen Tatsache, daß in allen Fällen in Abhängigkeit von der Temperatur charakteristische Dickenänderungen beobachtet werden, läßt sich noch nicht folgern, daß die Umwandlungen auch gleiche Ursachen haben.

Die Literatur berichtet hauptsächlich über die Phasenumwandlungen in wässrigen Lecithin-Dispersionen. Es wurden drei Umwandlungen festgestellt und folgende Umwandlungstemperaturen werden berichtet (107, 114, 122, 249, 250, 252, 253, 263, 266, 268, 273):

Umwandlungs- art	Umwandlungstemperaturen (°C) freier Lecithine				
	DLL	DML	DPL	DSL	DBL
a) wasserreiche Formen:					
Sub-T	-	-	13.0-19.8	22.7	-
Pre-T	(4.0)	13.0-14.0	34.9-35.9	49.0-51.5	-
Main-T	-1.8-+5.0	23.0-25.0	38.9-42.0	54.0-59.0	75.0-76.0
b) Monohydrate (28):					
T ₁	30-35	47-53	60-70	72-78	-
T ₂	-	125	125	118	-
T ₃	-	180	175	149	-

Für den niedrigsten Übergang (Sub-T) liegen bisher nur wenig Daten vor; er ist erst vor einigen Jahren entdeckt worden und ist mit einer ausgeprägten Hysterese verbunden. Auch der zweite Übergang (Pre-T) zeigt Hystereseerscheinungen. In den Silicatkomplexen mit reinen Lecithinen (im Überschuß angeboten) werden Hystereseerscheinungen nicht oder höchstens in äußerst geringem Maße beobachtet. Am besten erscheint daher die dritte und schärfste Umwandlung der freien Lecithine (Main-T) für einen Vergleich mit den β/α -Umwandlungen der Silicatkomplexe geeignet.

Für die Dickenabnahme der Bilayer an Main-T von DPL werden mit $\Delta d \approx 5-8 \text{ \AA}$ (111, 262) Werte berichtet, die mit den hier gefundenen Schichtabstandsabnahmen von $5.1-7.7 \text{ \AA}$ in den DPL-Komplexen hervorragend übereinstimmen. Andere Autoren finden für freies DPL eine höhere Abstandsabnahme mit $\Delta d \approx 11.9 \text{ \AA}$ (121). Diese wiederum läßt sich vergleichen mit den

Abstandsabnahmen von $d\beta_1$ bis $d\alpha_1$ in den Komplexen mit DPL (vgl. Tab. 32). Allgemein wird an Main-T eine Abnahme der Bilayerdicke von 10-15 Å bei Lecithinen (DLL bis DSL) gefunden (120). Diese letzteren Werte stehen in Übereinstimmung mit der Gesamtabnahme von $d\beta_0$ bis $d\alpha_1$ in den Lecithinkomplexen (DLL: 11.0 ± 0.7 Å, DSL: 15.5 ± 0.7 Å).

Die Umwandlungstemperaturen für Main-T liegen allerdings sehr viel niedriger als in den Silicatkomplexen: 45-68 °C bei DLL und 21-33 °C bei DBL, je nach Kation im Silicatkomplex (vgl. Tab. S. 308 und Tab. 31). Dies könnte mit stabilisierenden Einflüssen der Silicatschichten und der n-Alkylammoniumkationen zusammenhängen.

Die Phasenumwandlung Main-T von Lecithinfilmen auf Wasser wird in der Literatur häufig allgemein als Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung bezeichnet oder spezieller als Übergang von einer kristallinen gelartigen Phase in eine flüssig-kristalline. Eine solche Deutung trifft mit aller Wahrscheinlichkeit für die Silicatkomplexe nicht zu. Näherliegend scheint die neuerdings häufiger akzeptierte Formulierung der Main-T-Umwandlung als Phasenübergang durch Kinkenbildung oder allgemein durch den Einbau von gauche-Konformationen. In den vorliegenden Lecithin-Schichtsilicat-Komplexen ist eine Umwandlung von gestreckten all-anti-Ketten in eine all-gauche-Helix besonders wahrscheinlich.

Einen besseren Vergleich würden eventuell Untersuchungen an reinen wasserfreien Lecithinen oder an Lecithin-Monohydraten bieten. Auch in den Monohydraten wurden bei steigender Temperatur drei Umwandlungen gefunden, deren Charakter allerdings kaum definiert ist (28). Die niedrigsten Temperaturen (T_1) dieser Lecithin-Monohydrate liegen jeweils erheblich höher als in den wasserreichen Bilayerschichten (vgl. Tab. S. 308). Sie sind für DLL, DML, DPL und DSL gegenüber den Silicatkomplexen immer um den gleichen Betrag von 14-36 °C erniedrigt, je nach Art des organischen Kations.

Die höheren Umwandlungstemperaturen (T_2 und T_3) der freien Lecithin-Monohydrate liegen sehr viel höher und sind relativ ungenau.

Mit den Hystereseerscheinungen bei Sub-T haben entsprechende Erscheinungen im Tieftemperaturbereich der β -Phasen der Silicatkomplexe eine gewisse Ähnlichkeit. Beim Abkühlen von α nach β sind die Werte der Heizkurve zunächst gut reproduzierbar. Sie bleiben aber dann bei weiterem Abkühlen bei jeweils niedrigeren $d\beta$ -Werten als in der Heizkurve. Erst bei längerer Lagerung (etwa 24 Stunden) bei Raumtemperatur wird der hohe Ausgangsabstand wieder erreicht.

Eine präzisere Diskussion der Querverbindungen zwischen den freien Lecithinbilayer und den Lecithin-Silicat-Komplexen ist zur Zeit noch nicht möglich. Während bei den in dieser Arbeit beschriebenen Silicatkomplexen die Schichtabstände mit relativ hoher Präzision gemessen werden können, sind die Meßwerte für die freien Lecithinbilayer noch recht ungenau. Qualitativ entsteht aber der Eindruck, daß sehr weitgehende Analogien vorliegen.

2.9. Vergleich von Lecithin-, Glycerid- und Alkanol- komplexen

Lecithin-, Glycerid- und Alkanolkomplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten bilden in gleicher Weise β -Phasen, die beim Erhitzen mehr oder weniger ausgeprägte β_1 -Umwandlungen erleiden. Bei einer charakteristischen Temperatur $T_{\beta/\alpha}$ erniedrigt sich der Schichtabstand dann erheblich. Gleichzeitig müssen langkettige Moleküle aus dem Schichtzwischenraum ausgepreßt werden. Trotz dieser Gemeinsamkeiten in den Grundzügen treten im Detail doch deutliche Unterschiede auf, die einen eingehenderen Vergleich rechtfertigen.

In Tab. 40 sind die charakteristischen Daten der Lecithin-, Triglycerid- und Alkanolkomplexe der gleichen Kettenlänge in Kation und Intercalationskomponente zusammengestellt. Es werden nur die Komplexe aufgeführt, von denen Lecithinvarianten vorhanden sind. Bei den Triglyceriden und Alkanolen werden die Beidellit-Komplexe eingesetzt. Damit wird der Vergleich der Umwandlungstemperaturen der Lecithinkomplexe einerseits mit den Triglycerid- und Alkanolkomplexen andererseits allerdings etwas problematisch.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Schichtabstände der Lecithinkomplexe eindeutig am höchsten sind. Sie unterscheiden sich von den Glycerid- und Alkanolkomplexen umso mehr, je länger im allgemeinen die Alkylketten sind. Dabei ist offensichtlich die Esterkettenlänge entscheidend, da bei konstantem n_c die Schichtabstandsdifferenzen mit steigendem n_x generell größer werden.

Tab. 40: Vergleich der charakteristischen Daten des temperaturabhängigen Verhaltens der Schicht-silicatkomplexe mit Lecithinen (L), Triglyceriden (T) und Alkanolen (A).

System	n_C	n_X	Inter-calat (X)	Charakteristische Schichtabstände d (Å)						Unwandlungstemp. (°C)		
				$d\beta_1^*$	$d\beta_1$	$d\beta_\omega$	$d\alpha_1$	$d\beta_\omega - d\alpha_1$	$d\beta_1 - d\alpha_1$	$T\beta/\alpha$	$T\beta/\alpha$	$\Delta T\beta/\alpha$
$n_C - n_X = -6$	12	18	A	56.8	53.2	3.6	42.6	10.6	14.2	85	85	80-90
			T	52.6	52.9	- 0.3	40.0	12.9	12.6	60	60	56-65
			L	72.0	67.1	4.9	61.0	6.1	11.0	86	86	80-92
	16	22	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			T	60.9	61.3	- 0.4	45.1	16.2	15.8	78	78	75-80
			L	82.0	77.2	4.8	68.3	8.9	13.7	98	98	93-103
$n_C - n_X = -4$	12	16	A	51.9	51.9	0.0	43.5	8.4	8.4	79	79	75-85
			T	48.6	49.0	- 0.4	38.0	11.0	10.6	58	58	52-64
			L	67.1	62.3	4.8	57.2	5.1	9.9	88	88	82-94
	14	18	A	57.3	54.0	3.3	43.8	10.2	13.5	85	85	84-86
			T	52.8	53.3	- 0.5	40.8	12.5	12.0	67	67	62-71
			L	72.1	67.3	4.8	60.9	6.4	11.2	96	96	92-100
$n_C - n_X = -2$	12	14	A	47.5	47.5	0.0	40.1	7.4	7.4	76	76	72-80
			T	46.6	47.0	- 0.4	37.2	9.8	9.4	57	57	50-63
			L	62.0	57.2	4.8	53.6	3.6	8.4	79	79	73-85
	14	16	A	52.0	48.9	3.1	42.2	6.7	9.8	88	88	87-89
			T	50.8	51.3	- 0.5	40.1	11.2	10.7	66	66	61-71
			L	67.2	62.2	5.0	57.1	5.1	10.1	91	91	88-94

Tab. 40: Fortsetzung

System	n_C	n_X	Inter- calat (X)	charakteristische Schichtabstände d (Å)					Umwandlungstemp. (°C)		
				$d\beta_1^*$	$d\beta_\omega$	$d\beta_1-d\beta_\omega$	$d\alpha_1$	$d\beta_\omega-d\alpha_1$	$d\beta_1-d\alpha_1$	T	ΔT
									β/α		β/α
$n_C - n_X = -2$											
	16	18	A	57.0	53.5	3.5	43.6	9.9	13.4	93	92-95
			T	55.0	55.4	- 0.4	42.7	12.7	12.3	75	71-79
			L	72.3	67.3	5.0	60.7	6.6	11.6	99	95-103
$n_C = n_X$											
	12	12	A	43.4	40.5	2.9	36.5	4.0	6.9	77	71-82
			T	42.7	42.8	- 0.1	35.1	7.7	7.6	55	50-60
			L	57.3	52.4	4.9	50.1	2.3	7.2	59	54-64
	14	14	A	48.6	45.8	2.8	40.4	5.4	8.2	87	85-88
			T	46.9	47.0	- 0.1	38.0	9.0	8.9	64	58-70
			L	62.3	57.4	4.9	53.5	3.9	8.8	80	74-86
	16	16	A	53.2	50.0	3.2	42.0	8.0	11.2	91	90-94
			T	51.0	51.2	- 0.2	40.8	10.4	10.2	72	68-77
			L	67.6	62.6	5.0	57.3	5.3	10.3	92	87-97
	18	18	A	58.0	54.3	3.7	44.3	10.0	13.7	94	93-95
			T	55.2	55.4	- 0.2	43.5	11.9	11.7	78	74-83
			L	72.7	67.6	5.1	60.8	6.8	11.9	101	95-107
	22	22	A	-	-	-	-	-	-	-	-
			T	63.2	63.7	- 0.5	49.2	14.5	14.0	96	94-97
			L	82.8	77.8	5.0	68.0	9.8	14.8	103	103-113

Tab. 40: Fortsetzung

System	n_C	n_X	Inter- calat (x)	Charakteristische Schichtabstände d (Å)						Umwandlungstemp. (°C)		
				$d\beta_1^*$	$d\beta_\omega$	$d\beta_1-d\beta_\omega$	$d\alpha_1$	$d\beta_\omega-d\alpha_1$	$d\beta_1-d\alpha_1$	T	β/α	ΔT
$n_C-n_X = +2$	14	12	A	45.0	42.8	2.2	38.9	3.9	6.1	72	69-77	
			T	44.2	42.7	1.5	37.5	5.2	6.7	64	60-69	
			L	58.1	53.5	4.6	51.0	2.5	7.1	63	58-68	
	16	14	A	49.5	46.8	2.7	40.8	6.0	8.7	83	82-83	
			T	48.4	48.4	0.0	40.3	8.1	8.1	68	63-72	
			L	63.3	58.5	4.8	54.5	4.0	8.8	82	77-87	
	18	16	A	55.0	52.0	3.0	43.2	8.8	11.8	88	86-90	
			T	52.5	52.5	0.0	42.9	9.6	9.6	76	71-80	
			L	68.4	63.5	4.9	58.1	5.4	10.3	93	87-99	
20	18	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		T	56.7	56.7	0.0	45.6	11.1	11.1	84	81-88		
		L	73.6	68.7	4.9	61.6	7.1	12.0	99	93-105		
$n_C-n_X = +4$	16	12	A	47.0	47.0	0.0	39.3	7.7	7.7	68	63-73	
			T	44.7	44.5	0.2	38.7	5.8	6.0	67	62-72	
			L	59.1	55.1	4.0	51.5	3.6	7.6	66	60-72	
	18	14	A	52.2	49.2	3.0	41.2	8.0	11.0	74	72-76	
			T	48.8	48.7	0.1	41.5	7.2	7.3	72	68-77	
			L	64.3	60.1	4.2	55.0	5.1	9.3	86	80-92	

Tab. 40: Fortsetzung

System	n_C	n_X	Inter- calat (x)	charakteristische Schichtabstände d (Å)					Umwandlungstemp. (°C)		
				$d\beta_1^*$	$d\beta_\omega$	$d\beta_1-d\beta_\omega$	$d\alpha_1$	$d\beta_\omega-d\alpha_1$	$d\beta_1-d\alpha_1$	T	ΔT
									β/α		β/α
$n_C-n_X = +4$	20	16	A	-	-	-	-	-	-	-	-
			T	53.0	52.8	0.2	44.0	8.8	9.0	79	74-84
			L	69.3	65.3	4.0	58.8	6.5	10.5	96	91-101
	22	18	A	-	-	-	-	-	-	-	-
			T	57.1	57.1	0.0	46.8	10.3	10.3	83	83-89
			L	74.4	70.3	4.1	62.5	7.8	11.9	104	100-108
$n_C-n_X = +6$	18	12	A	48.8	46.2	2.6	39.2	7.0	9.6	67	63-71
			T	47.5	45.6	1.9	40.8	4.8	6.7	65	59-71
			L	59.9	55.7	4.2	51.9	3.8	8.0	64	59-69
	20	14	A	-	-	-	-	-	-	-	-
			T	51.7	50.6	1.1	43.4	7.9	9.0	71	66-75
			L	65.1	60.8	4.3	55.6	5.2	9.5	75	69-81
	22	16	A	-	-	-	-	-	-	-	-
			T	55.9	54.8	1.1	46.2	8.6	9.7	78	74-82
			L	70.1	65.8	4.3	59.2	6.6	10.9	86	81-91
	24	18	A	-	-	-	-	-	-	-	-
			T	60.1	59.0	1.1	49.1	9.9	11.0	85	81-89
			L	75.2	70.8	4.4	63.0	7.8	12.2	92	89-95

Tab. 40: Fortsetzung

System	n_C	n_X	Inter- calat (x)	charakteristische Schichtabstände d (Å)					Umwandlungstemp. (°C)		
				$d\beta_1^*$	$d\beta_\omega$	$d\beta_1-d\beta_\omega$	$d\alpha_1$	$d\beta_\omega-d\alpha_1$	$d\beta_1-d\alpha_1$	α_1	$\Delta T \beta/\alpha$
$n_C-n_X = +8$	20	12	A	-	-	-	-	-	-	-	-
			T	48.5	47.0	1.5	41.4	5.6	7.1	61	55-68
			L	62.5	58.1	4.4	53.3	4.8	9.2	56	51-61
	22	14	A	-	-	-	-	-	-	-	-
			T	52.6	51.3	1.3	44.3	7.0	8.3	70	66-74
			L	67.5	63.1	4.4	56.8	6.3	10.7	73	66-80
$n_C-n_X = +10$	24	16	A	-	-	-	-	-	-	-	-
			T	56.8	55.4	1.4	46.8	8.6	10.0	77	73-81
			L	72.8	68.3	4.5	60.6	7.7	12.3	84	78-90
	22	12	A	-	-	-	-	-	-	-	-
			T	48.6	47.4	1.2	43.2	4.2	5.4	61	54-68
			L	63.0	59.3	3.7	55.2	4.4	8.1	51	46-56
$n_C-n_X = +12$	24	14	A	-	-	-	-	-	-	-	-
			T	52.8	51.5	1.2	45.7	5.8	7.0	67	62-72
			L	68.1	64.4	3.7	58.9	5.5	9.2	67	60-74
	24	12	A	-	-	-	-	-	-	-	-
			T	49.0	47.8	1.2	44.5	3.5	4.7	59	62-67
			L	63.6	60.4	3.2	56.3	4.1	7.3	51	47-55

* mit $d\beta_1$ werden in der vorliegenden Arbeit die Schichtabstände bei Raumtemperatur bezeichnet.
Bei den Alkanolkomplexen findet man in der Literatur die Bezeichnung $d\beta_0$.

Bei konstantem n_X bleiben die Schichtabstandsdifferenzen zwischen Lecithin und Triglycerid ($L - T$) mit steigendem n_C ziemlich konstant, die Differenzen zwischen Lecithin und Alkanol ($L - A$) scheinen dagegen etwas abzunehmen (vgl. auch Tab. 41). Der strukturelle Unterschied in den Bilayers der Lecithin- und Triglyceridkomplexe dürfte damit unabhängig von der Kettenlänge und von der Differenz der Kation- und Esterketten im wesentlichen gleich bleiben. Der Unterschied zwischen Lecithin- und Alkanol-Bilayers hingegen scheint mit abnehmender Kettenlängendifferenz zwischen Kation- und Intercalatketten kleiner zu werden. Offensichtlich spielt hier die Packungsdichte eine große Rolle.

Der Schichtabstand ist in den Alkanolkomplexen im Mittel um $13.9 \pm 1.3 \text{ \AA}$ kleiner als in den Lecithinkomplexen, aber um $2.2 \pm 1.2 \text{ \AA}$ größer als in den Triglyceridkomplexen. Man kann daraus folgern, daß die Alkylketten in beiden Bilayer-typen (Lecithin und Alkanol) gleichartig angeordnet sind. Dies stützt die Argumentation, die für die Lecithinkomplexe allein zur Annahme senkrecht stehender Alkylketten geführt hatte. Mit solchen senkrecht stehenden all-anti-Ketten in den Bilayers beider Systeme muß die Abstandsdifferenz etwa der Höhe von zwei PCG-Resten entsprechen. Daraus resultiert für einen PCG-Rest bei Raumtemperatur eine Höhe von ca. $6.95 \pm 0.8 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist um ca. $1 \text{ \AA}$ kleiner als die Extrapolation der Schichtabstände für annähernd gleiche Längen von Lecithin und Kation ergab (vgl. S. 255). Die Unterschiede müssen damit zusammenhängen, daß bei den Lecithinkomplexen erst ab $n_C - n_X = + 6$ bis $+ 8$ die Kationen länger werden als die Lecithinmoleküle, bei den Alkanolkomplexen dagegen schon ab $n_C - n_X = + 2$. Bei den Alkanolkomplexen werden daher ab $n_C - n_X = + 2$ Schichtabstände, die größer sein müssen als die reine Alkanolbilayer, mit Schichtabständen reiner Lecithinbilayers verglichen. Der Differenzwert muß in diesen Fällen zu klein sein.

Unterschiede in den Differenzen der Schichtabstände von Lecithin- und Alkanolkomplexen könnten auch damit zusammenhängen, daß bei langen Alkylketten und insbesondere großen Unterschieden der absoluten Längen von Kation und Intercalat zum Teil bereits bei Raumtemperatur Kinken in die längeren Ketten eingebaut werden. Durch den Vergleich der Gruppen $n_C - n_X = \pm y$ werden ja bei Lecithinen und Alkanolen prinzipiell unterschiedliche Verhältnisse bezüglich der Hohlraumvolumina betrachtet.

Beim Vergleich der Alkanolkomplexe mit den Triglyceridkomplexen zeigt sich, daß die Abstandsdifferenzen in den vergleichbaren Systemen umso größer werden, je länger die Alkylketten sind. Dies war aufgrund der unterschiedlichen Alkylkettenneigung in den beiden Komplextypen zu erwarten und stützt andererseits die Ableitung unterschiedlicher Neigungswinkel.

Im β -Phasenbereich ist die Abnahme der Schichtabstände mit zunehmender Temperatur ($\Delta d\beta = d\beta_1 - d\beta_\omega$) bei den Triglyceridkomplexen am geringsten, bei den Lecithinkomplexen am größten. Sie ist bei den Alkanolkomplexen am deutlichsten von der Kettenlänge abhängig: bei gleicher Kettenlängendifferenz steigt $\Delta d\beta$ mit steigender Kettenlänge. Bei den Triglycerid- und Lecithinkomplexen ist $\Delta d\beta$ dagegen weitgehend unbeeinflusst von der Kettenlänge. Die $\Delta d\beta$ -Werte sollten daher unterschiedliche Ursachen haben.

Die $d\alpha_1$ -Werte sind, wie erwartet, bei den Lecithinkomplexen wieder am größten, bei den Triglyceridkomplexen am kleinsten. Die Schichtabstandsabnahmen $\Delta d\beta/\alpha = d\beta - d\alpha_1$ sind bei den Lecithinen dagegen am geringsten und bei den Triglyceriden am größten. Sie werden also in der Reihe Triglyceridkomplexe > Alkanolkomplexe > Lecithinkomplexe kleiner. Offensichtlich spielt hier die Art der polaren Gruppe eine Rolle; ihre Polarität nimmt in dieser Richtung zu.

Tab. 41: Differenzen der Schichtabstände bei Raumtemperatur ($d\beta_1$) zwischen Lecithin-, Triglycerid- und Alkanolkomplexen.

(L = Lecithin, T = Triglycerid, A = Alkanol)

System	n_C n_X		Schichtabstandsdifferenzen $d\beta_1$ (Å) zwischen		
			L - T	L - A	A - T
$n_C - n_X = -6$	12	18	19.4	15.2	4.2
	16	22	21.1	-	-
$n_C - n_X = -4$	12	16	18.5	15.2	3.3
	14	18	19.3	14.8	4.5
$n_C - n_X = -2$	12	14	15.4	14.5	0.9
	14	16	16.4	15.2	1.2
	16	18	17.3	15.3	2.0
$n_C = n_X$	12	12	14.6	13.9	0.7
	14	14	15.4	13.7	1.7
	16	16	16.6	14.4	2.2
	18	18	17.5	14.7	2.8
	22	22	19.6	-	-
$n_C - n_X = +2$	14	12	13.9	13.1	0.8
	16	14	14.9	13.8	1.1
	18	16	15.9	13.4	2.5
	20	18	16.9	-	-
$n_C - n_X = +4$	16	12	14.4	12.1	2.3
	18	14	15.5	12.1	3.4
	20	16	16.3	-	-
	22	18	17.3	-	-
$n_C - n_X = +6$	18	12	12.4	11.1	1.3
	20	14	13.4	-	-
	22	16	14.2	-	-
	24	18	15.1	-	-
$n_C - n_X = +8$	20	12	14.0	-	-
	22	14	14.9	-	-
	24	16	16.0	-	-
$n_C - n_X = +10$	22	12	14.4	-	-
	24	14	15.3	-	-
$n_C - n_X = +12$	24	12	14.6	-	-

In allen Fällen ist die Abnahme $\Delta d_{\beta/\alpha}$ umso größer, je länger die Alkylketten sind, und meist auch je größer die Kettenlängendifferenz im System ist.

Die gesamte Schichtabstandsänderung von β_0 bis α_1 ist unabhängig von der eingelagerten Komponente bei den verschiedenen Komplexen recht ähnlich; sie schwankt jeweils mit einer maximalen Abweichung von $\pm 1.5 \text{ \AA}$ um einen Mittelwert. Man muß daher annehmen, daß die Schichtabstandsänderungen im wesentlichen durch Änderungen im Alkylkettenbereich bestimmt sind.

Die Differenzen $d_{\beta_1} - d_{\alpha_1}$ sind wieder umso größer, je länger die Alkylketten sind und je größer die Kettenlängendifferenzen im System sind.

Die Umwandlungstemperaturen können nur unter einem gewissen Vorbehalt verglichen werden, da ja bei Lecithinen Montmorillonitkomplexe mit den Beidellitkomplexen von Triglyceriden und von Alkanolen verglichen werden. Die höhere Schichtladung des Beidellit wirkt sich besonders auf die Umwandlungstemperaturen aus: sie liegen im allgemeinen viel höher als bei entsprechenden Montmorillonitkomplexen.

Trotzdem zeigt Tabelle 40 im allgemeinen einen Anstieg von $T_{\beta/\alpha}$ in der Reihenfolge Triglyceridkomplexe < Alkanolkomplexe < Lecithinkomplexe. Nur in wenigen Ausnahmefällen ($n_x = 12$) liegt $T_{\beta/\alpha}$ der Lecithinkomplexe niedriger. Es ist aber zu erwarten, daß bei entsprechenden Lecithin-Beidellitkomplexen die Umwandlung zu höheren Temperaturen hin verschoben ist.

Unabhängig von der Art des Komplexes sind die Umwandlungstemperaturen in allen Systemen umso höher, je länger die Alkylketten sind. In jedem Fall ist auch eine Abhängigkeit vom Kettenlängenverhältnis von Kation und Intercalat festzustellen, wobei die Größe der polaren Kopfgruppe berücksichtigt werden muß. Die Umwandlungstemperatur ist umso höher, je weniger Störstellen (Kinken, Verzahnungen, Hohlräume) die Struktur im Schichtzwischenraum enthält.

Die β/α -Phasenumwandlung ist bei den Alkanolkomplexen am schärfsten, d.h. sie erfolgt im kleinsten Temperaturintervall. Dieses Umwandlungsintervall ist umso kleiner, je länger die Alkylketten sind. Bei den Triglyceridkomplexen ist die Umwandlung über einen größeren Temperaturbereich ausgedehnt, und zwar wieder in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Bei den Lecithinkomplexen ist das Umwandlungsintervall am größten; hier läßt sich aber kein Einfluß der Kettenlängen feststellen.

II. Komplexverbindungen von Phytol und Phytolderivaten mit n-Alkylammonium-Schichtsilicaten

Phytol und Phytolderivate sind in der Pflanzenwelt weit verbreitet. Der wichtigste Vertreter phytolhaltiger Verbindungen ist neben Vitamin K₁ (Phytomenadion) und der Vitamin E-Gruppe (Tocopherole) wohl der grüne Pflanzenfarbstoff Chlorophyll. Chlorophyll ist mit anderen Pigmenten (Carotinoide) in der bei der Photosynthese aktiven Baueinheit der Chloroplasten, den Thylakoiden, in Membranbilayer eingebaut. Für die Verteilung in der Membran und deren Feinstruktur werden recht unterschiedliche Modelle vorgeschlagen (4, 8, 274-279). Den Phytolketten wird im allgemeinen die Aufgabe zugeordnet, die Chlorophyllmoleküle in der Membran zu verankern (280). Über die Konformation und Orientierung der Phytolketten in der Membran können bisher nur Vermutungen angestellt werden.

Die Bedeutung von Phytolketten in der Membranstruktur wird durch zwei unabhängige Beispiele betont.

Die Purpurmembran von Halobakterien (z.B. *H. cutirubrum*), die funktionell mit den Thylakoiden verwandt ist, enthält als Hauptphosphatid eine Diphytanoylglycerolether-Verbindung (281-285).

Bei der genetisch bedingten Erscheinungsform einer Polyneuritis, die als Refsum's Syndrom zusammengefaßt wird, liegt ein Defekt im Phytolstoffwechsel vor (286, 287). Es reichern sich die Phytylglyceride in Plasmalipiden und in Lecithinverbänden des Gehirns an. Die neurologischen Folgen solcher Anreicherungen sind wahrscheinlich Störungen der Transporteigenschaften durch die Membranen (288, 289). Es könnte aber auch sein, daß Funktionen bei der Kurzzeit-Informationsspeicherung betroffen sind.

In diesem Zusammenhang wurden die in der Diplomarbeit begonnenen Untersuchungen über Schichtsilicat-Phytol-Komplexe und Bilayer Eigenschaften von Phytolketten fortgeführt.

Die Phytolketten wurden auf zwei Arten in den Schichtzwischenraum eingeführt:

1. in der herkömmlichen Art und Weise durch Intercalation von Phytol oder Dihydrophytylammonium in n-Alkylammonium-Schichtsilicate;
2. durch Austausch der Zwischenschichtkationen von Beidellit gegen Dihydrophytylammoniumionen. Die dabei entstehenden Dihydrophytylammonium-Schichtsilicate sind in zweierlei Hinsicht als Modellsysteme wertvoll. Sie können einerseits als Wirtsgitter für die Bildung von Intercalationskomplexen mit Phytol bzw. Dihydrophytol eingesetzt werden, so daß kettenreine Dihydrophytol-Bilayer gewonnen werden können. Sie können aber auch andererseits zur Darstellung von n-Alkanolkomplexen herangezogen werden, so daß man die reziproken Komplexsysteme "n-Alkylammonium-Schichtsilicatkomplexe mit Dihydrophytol" und "Dihydrophytylammonium-Schichtsilicatkomplexe mit n-Alkanolen" miteinander vergleichen kann.

Die n-Alkanolkomplexe von Dihydrophytylammonium-Beidellit stellen also den inversen Fall der herkömmlichen n-Alkylammonium-Schichtsilicate mit Phytol dar. In ersteren sind die Phytolketten kationisch gebunden und damit lokalisiert. Bei niedrig geladenen Schichtsilicaten sollten sie daher in geringerer Menge im Schichtzwischenraum vorhanden sein als bei den mit Phytol gequollenen n-Alkylammonium-Präparaten. Andererseits kann durch den Kationenaustausch eine definierte Menge Phytol eingeführt werden.

Um den Einfluß der Phytolketten auf die Bilayerstrukturen im Schichtzwischenraum zu verdeutlichen, wurden Schichtsilicate sehr unterschiedlicher Ladungsdichte verwendet: die niedrig geladenen Schichtsilicate Montmorillonit und Beidellit einerseits und andererseits die Vermiculite mit unterschiedlicher mittlerer bis hoher Schichtladung.

1. Ergebnisse an Phytolkomplexen

1.1. Schichtabstände der Phytol- und Dihydrophytolkomplexe bei Raumtemperatur

Die Herstellung der Komplexe ist bereits auf S. 62 beschrieben worden. Für orientierende Versuche wurden die Komplexe im Markröhrchen hergestellt und in Debye-Scherrer Kammern röntgenographisch untersucht.

In Tabelle 43 sind die bei Raumtemperatur gemessenen Schichtabstände zusammengestellt. Spalte 1 enthält die verwendeten n-Alkylammonium-Schichtsilicate, charakterisiert durch die Zahl der C-Atome der n-Alkylkette der Kationen (n_C). In den Spalten 2 und 3 sind dann die experimentell ermittelten Schichtabstände aufgeführt unter Verwendung von Phytol bzw. Dihydrophytol als Quellungsmittel. Sie stellen Mittelwerte aus drei bis fünf unabhängigen Messungen dar.

Es zeigt sich, daß der Einfluß der Kationkettenlänge umso stärker bemerkbar wird, je höher die Schichtladung und damit die Kationenkonzentration im Schichtzwischenraum ist. Bei sehr niedriger Ladungsdichte (Montmorillonit von Schwaiba) ändern sich die d-Werte beim Übergang von $n_C = 12$ auf $n_C = 18$ um nur knapp 1 Å. Erst ab $n_C = 20$ wird eine stärkere Schichtabstandserhöhung beobachtet. Bei etwas höherer Schichtladung (Beidellit von Unterrupsroth) ergeben sich ähnliche Schichtabstände nur mit $n_C = 8$ bis $n_C = 12$ bzw. 14. Der deutliche Anstieg der d-Werte bei Verlängerung der Kationkette beginnt hier bereits mit $n_C = 14$. Bei der relativ hohen Schichtladung von Batavit und Vermiculit ($n_C = 10$ und $n_C = 14$) werden erheblich höhere Schichtabstände erreicht als in den entsprechenden Montmorillonit- und Beidellitkomplexen, selbst schon für $n_C = 10$.

Tab. 43: Schichtabstände der Phytol- und Dihydrophytolkomplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten bei Raumtemperatur

n-Alkylammonium-Schichtsilicat	Schichtabstände ($\text{\AA}$) der Komplexe mit		
	mit n_C	Phytol	Dihydrophytol
Montmorillonit (Schwaiba)	12	37.5 ± 0.4	36.5 ± 0.5
	14	37.8 ± 0.2	37.3 ± 0.7
	16	38.3 ± 0.6	37.4 ± 0.4
	18	38.6 ± 0.2	38.2 ± 0.4
	20	40.9 ± 0.4	40.5 ± 0.3
	22	42.4 ± 0.5	41.9 ± 0.5
Beidellit (Unterrupsroth)	8	36.6 ± 0.4	37.3 ± 0.3
	10	37.2 ± 0.1	37.8 ± 0.3
	12	38.1 ± 0.2	37.9 ± 0.3
	14	39.8 ± 0.3	39.2 ± 0.5
	16	41.5 ± 0.6	40.9 ± 0.5
	18	42.5 ± 0.4	42.0 ± 0.2
	20	44.0 ± 0.2	43.9 ± 0.4
	22	44.2 ± 0.4	41.3 ± 0.6
	24	45.1 ± 0.3	-
Batavit (Kropfmühl)	10	39.6 ± 0.1	39.1 ± 0.2
Vermiculit (Illano County)	10	40.2 ± 0.7	39.3 ± 0.1
	14	45.7 ± 0.4	$24.9 *$ $28.5 **$

* Die Schichthöhe des ungequollenen Tetradecylammonium-Vermiculits ist identisch mit diesem d-Wert. In diesem Fall wurde also kein Komplex gebildet.

** Dieser Schichtabstand wird erwartet für eine flachliegende Phytolkette in der Schichtzwischenraummitte von Schichtsilicaten mit ebenfalls flachliegenden n-Alkylammoniumionen.

Die Phytolkomplexe unterscheiden sich nur wenig von den entsprechenden Komplexverbindungen des hydrierten Alkohols Dihydrophytol. Von zwei Ausnahmen abgesehen sind aber die Schichtabstände der hydrierten Form insgesamt etwas niedriger (im Mittel um etwa $0.5 \text{ \AA}$).

1.2. Schichtabstände der Komplexe von Dihydrophytylammonium-Beidellit mit Dihydrophytol und mit n-Alkanolen

Bei den gemischten Komplexen besteht das grundsätzliche Problem, wie sich Alkylketten von Kation und Phytol bzw. Dihydrophytol in der Bilayerschicht ordnen können. Die Situation sollte einfacher werden, wenn im Kation und im Quellungsalkohol die gleiche Alkylkette vorliegt, d.h. wenn als Kationen Dihydrophytylammoniumionen und als zusätzliche Komplexliganden Dihydrophytol verwendet werden.

Beim Kationenaustausch mit Dihydrophytylammoniumionen weist der getrocknete Dihydrophytylammonium-Beidellit nach vollständigem Auswaschen von überschüssigem Dihydrophytylamin bzw. Dihydrophytylammoniumchlorid einen Schichtabstand von $24.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$ auf. Die Quellung mit Alkoholen führt wie bei den n-Alkylammonium-Schichtsilicaten zu einer starken Schichtaufweitung, abhängig von der Kettenlänge des Alkohols. Im folgenden sind die erhaltenen Schichtabstände aufgeführt; es handelt sich um die Mittelwerte aus 8-10 unabhängigen Meßserien.

Am übersichtlichsten sind die Werte bei Quellung mit Dihydrophytol. In diesem Fall haben die Alkylketten von Kation und Quellungsalkohol exakt die gleiche Größe und Struktur, so daß ein sehr einheitlicher Bau zustande kommen kann.

Quellungsalkohol	Schichtabstand $\bar{d}$ (Å)
Dihydrophytol	38.6
Decanol	37.5
Dodecanol	38.2
Tetradecanol	39.4
Hexadecanol	52.6 / (44.1)
Octadecanol	36.6 / (40.9)
Eicosanol	38.0 / (44.5)
Docosanol	32.3

Wie ein Vergleich mit den Phytol- und Dihydrophytolkomplexen der verschiedenen n-Alkylammonium-Montmorillonite und -Beidellite in Tabelle 43 zeigt, tritt auch dort sehr häufig ein Schichtabstand auf, der in der Gegend von 37.8 ± 0.9 Å liegt. Geht man davon aus, daß bei kürzeren Kationketten die Phytol- bzw. Dihydrophytolketten abstandsbestimmend sind, so kann man alle diese Komplexe in einer Gruppe zusammenfassen. Übereinstimmend damit zeigt sich auch, daß bei den Dihydrophytylammoniumkomplexen mit n-Alkanolen bis zum Dodecanol herauf der Abstand sich nur wenig ändert. Mit längeren Alkylketten der Alkanole werden drastische Änderungen beobachtet.

Auffallend ist, daß mit n-Hexadecanol der Schichtabstand von 52.6 Å nahe an den Wert herankommt, den man bei n-Hexadecylammonium/n-Hexadecanol findet. Dieser Wert entspricht, wie in vielen früheren Überlegungen gezeigt wurde, weitgehend einer all-anti-Konformation der Alkylketten in der Bilayer. Ein Vergleich zwingt zu der Annahme, daß in den meisten stabilen Komplexen eine andere Konformation mit geringerem Höhenbedarf vorliegen muß.

Eine Sonderstellung nimmt in dieser Reihe der Docosanolkomplex von Dihydrophytylammonium-Beidellit ein. Hier beträgt der Schichtabstand nur 32.3 Å. Dieser Wert ist an sich etwas kleiner als der Wert, den man für eine senkrecht stehende Monoschicht von Docosanol errechnet. Bei einer all-anti-

Konformation müßten in die Bilayerschicht größere Hohlräume eingebaut werden, wenn die Alkylketten des Alkanols senkrecht stehen. Es ist allerdings fraglich, ob man die Werte mit Docosanol in diesem Zusammenhang sehr stark berücksichtigen darf, da dieser Alkohol nur in einem Reinheitsgrad von 97 % zur Verfügung stand.

Eine genauere Diskussion der Werte erfordert Überlegungen zur Packungsdichte und lateralen Anordnung. Sie wird in einem späteren Abschnitt nachgeholt.

1.3. Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der Phytol- und Dihydrophytolkomplexe

Von den Komplexen der niedrig geladenen Schichtsilicate (Montmorillonit und Beidellit) wurden die Schichtabstände in Abhängigkeit von der Temperatur (von Raumtemperatur bis 110 °C) untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abb. 82-85 dargestellt.

Im Vergleich zu den entsprechenden Alkanolkomplexen mit gleicher C-Atomzahl n_A wie in den Ketten der Phytolanaloga ($n_A = n_P = 16$) sind die Absolutbeträge hier wesentlich kleiner. Sie sind auch sehr viel weniger von der Temperatur abhängig. Im allgemeinen ändern sie sich nicht in scharfen Stufen, sondern mehr oder weniger kontinuierlich.

Im einzelnen lassen sich aus den Abbildungen folgende Trends entnehmen:

1. Bei den Phytol- und Dihydrophytolkomplexen der niedrig geladenen Montmorillonite liegen alle Kurven in einem sehr engen d-Wert-Bereich beieinander. Die Schichtabstände sind hier für $n_C = 12$ bis $n_C = 18$ offensichtlich weitgehend unabhängig von der Kettenlänge des Kations;

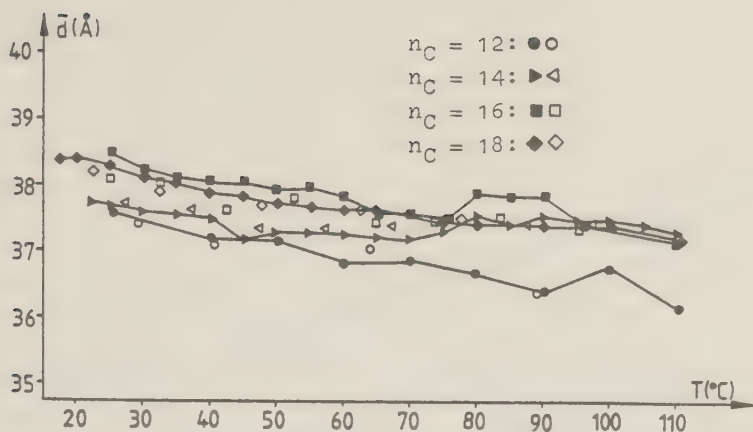


Abb. 82: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der Phytolkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten

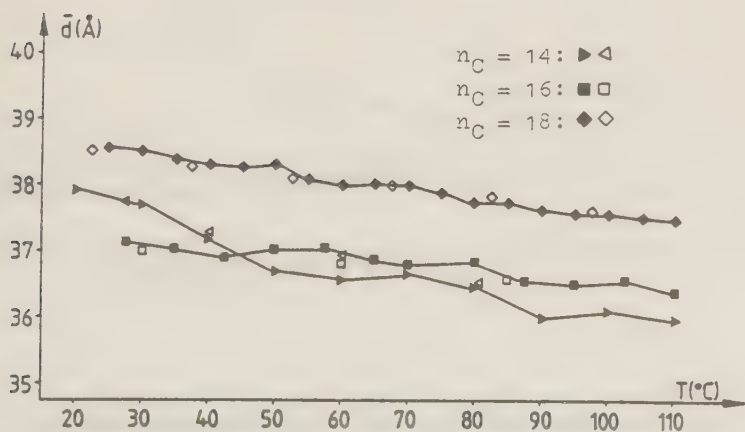


Abb. 83: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der Dihydrophytolkomplexe von n-Alkylammonium-Beidelliten

Aufheizen: ausgefüllte Zeichen
Abkühlen: offene Zeichen

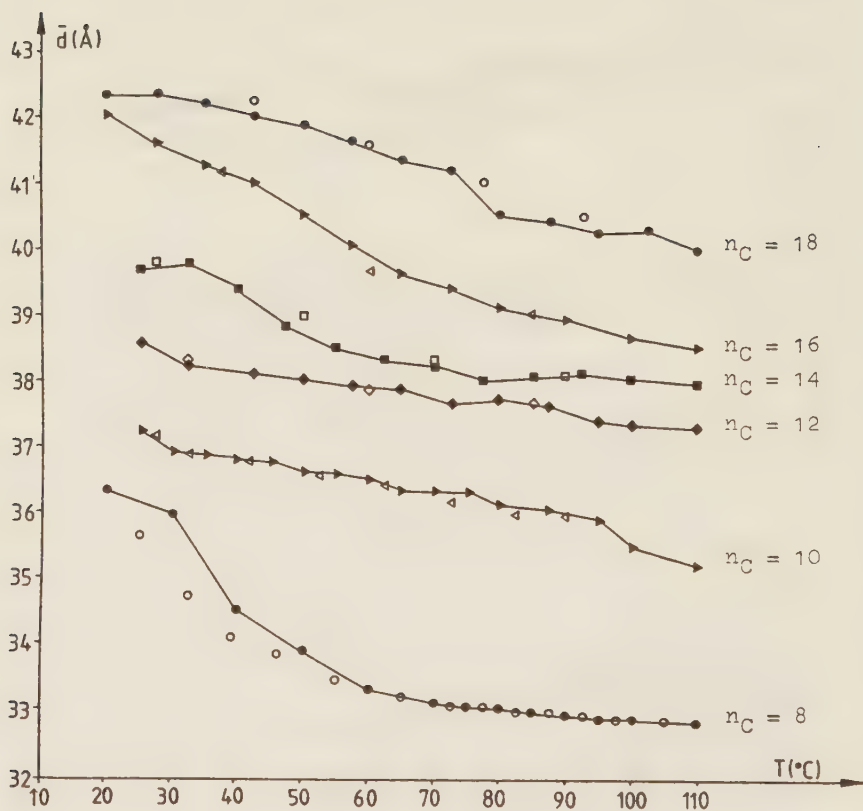


Abb. 84: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der Phytolkomplexe von n-Alkylammonium-Beidelliten

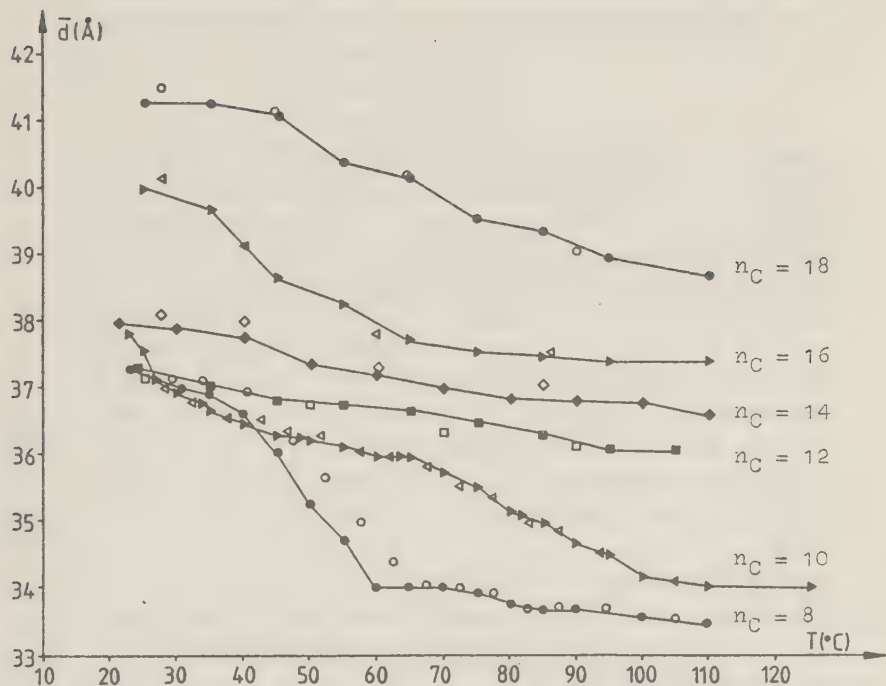


Abb. 85: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der Dihydrophytolkomplexe von n -Alkylammonium-Beidelliten

sie nehmen zumindest in Teilbereichen linear mit der Temperatur ab. Bei dem Versuch die temperaturabhängigen d-Werte als Geradengleichungen zusammenzustellen ergeben sich Probleme; die Korrelationskoeffizienten betragen zum Teil nur noch $r^2 = 0.92$. In Teilbereichen kann der Gang der d-Werte durch einen negativen linearen Ausdehnungskoeffizienten beschrieben werden. Dieser Wert

$$\alpha = \frac{d_{T1} - d_{T2}}{d_{T1} \cdot \Delta T} \text{ (grad}^{-1}\text{)}$$

läßt sich im d-Wert-Bereich von ca. 36.5 bis 38.0 Å als ziemlich konstant mit $\alpha = -2 \cdot 10^{-4}$ bis $-4 \cdot 10^{-4} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$ beschreiben.

2. Bei den Phytol- und Dihydrophytolkomplexen des höher geladenen Beidellits verlaufen die Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur weniger gleichmäßig als bei den Montmorillonitkomplexen. Die Schichtabstände ändern sich im allgemeinen stärker mit der Temperatur. Ausserdem ist der Einfluß der Kationkettenlänge größer. Die d-Werte der Dihydrophytolkomplexe sind meist niedriger als die der Phytolkomplexe; der qualitative Kurvenverlauf ist jedoch gleich.

Bei den Komplexen mit kürzeren Kationketten ($n_C = 14$ bis 16) treten auch hier Temperaturbereiche auf, in denen die Schichtabstände den ausgezeichneten Wert von 36.5 bis 38.0 Å annehmen mit $\alpha = -2 \cdot 10^{-4}$ bis $-4 \cdot 10^{-4} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$. In den meisten anderen Bereichen sind sowohl die Schichtabstände als auch die negativen linearen Ausdehnungskoeffizienten infolge des Einflusses der Kationketten höher (maximal: $\alpha = -17.1 \cdot 10^{-4} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$).

Die Komplexe von n-Decyl- und n-Octylammonium-Beidellit sind stärker temperaturabhängig. Bei Octylammonium-Beidellit wird der lineare Ausdehnungskoeffizient maximal negativ. Der Kurvenverlauf erinnert bereits an die charakteristischen β/α -Phasenumwandlungskurven der Alkanolkomplexe mit einem relativ breiten Umwandlungsintervall. Die Abstandsunterschiede liegen bei 3-4 Å. Deshalb ist

auch hier anzunehmen, daß bei der Temperaturerhöhung intercalierte Phytol- bzw. Dihydrophytolmoleküle aus dem Schichtzwischenraum ausgepreßt werden. Die bevorzugten Schichtabstände von $36.5\text{--}38.0\text{ \AA}$ werden nur noch bei Raumtemperatur beobachtet.

Der Dihydrophytolkomplex von Dihydrophytylammonium-Beidellit (Abb. 86) zeichnet sich durch eine besonders lineare Abstandserniedrigung von $38.3\text{ \AA}$ bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $37.7\text{ \AA}$ bei $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus mit einem Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha = -2.9 \cdot 10^{-4}\text{ (}^{\circ}\text{C)}^{-1}$. Der Kurvenverlauf ist fast identisch mit den Kurven der Phytol- und Dihydrophytolkomplexe von Dodecylammonium-Beidellit. Sie liegt insgesamt aber um etwa $0.5\text{ \AA}$ niedriger als beim Phytolkomplex mit $n_C = 12$ und etwa um $1\text{ \AA}$ höher als beim Dihydrophytolkomplex mit $n_C = 12$.

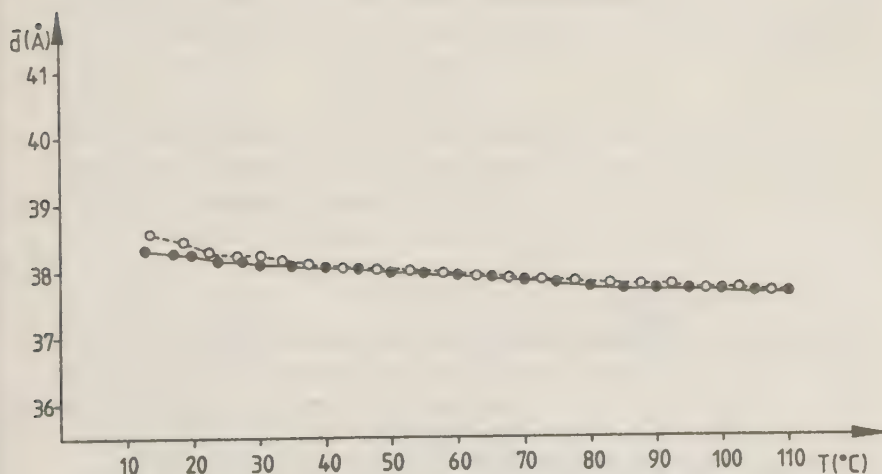


Abb. 86: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des Dihydrophytolkomplexes von Dihydrophytylammonium-Beidellit

In Tabelle 44 sind die höchsten ($d_{\max}$) und niedrigsten ($d_{\min}$) d-Werte, sowie die Differenz $\Delta d = d_{\max} - d_{\min}$ ($\text{\AA}$) der temperaturabhängig untersuchten Phytol- und Dihydrophytolkomplexe zusammengestellt.

Tab. 44: Höchste und niedrigste Schichtabstände ($\text{\AA}$), die an Phytol- und Dihydrophytolkomplexen von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten experimentell festgestellt wurden, sowie $\Delta d = d_{\max} - d_{\min}$ ($\text{\AA}$).

n-Alkylammonium-Schichtsilicat	n_C	Phytol			Dihydrophytol		
		$d_{\max}$	$d_{\min}$	Δd	$d_{\max}$	$d_{\min}$	Δd
Montmorillonit	12	37.6	36.2	1.4	36.5	-	-
	14	37.8	37.3	0.5	37.9	36.0	1.9
	16	38.3	37.6	0.7	37.2	36.4	0.8
	18	38.2	37.3	0.9	38.6	37.5	1.1
Beidellit	8	37.8	34.7	3.4	37.2	33.5	3.7
	10	37.2	35.2	2.0	37.8	34.1	3.7
	12	38.6	37.8	0.8	37.3	36.1	1.2
	14	39.8	38.0	1.8	38.0	36.6	1.4
	16	42.1	38.5	3.6	40.1	37.4	2.7
	18	42.5	40.0	2.5	41.3	38.7	2.6
Dihydro- phytol		-	-	-	38.3	37.3	1.0

Die Schichtabstandsdifferenzen sind bei den Montmorillonitkomplexen nicht sehr groß und mit $\Delta d = 0.5$ bis $1.9 \text{ \AA}$ auch nicht sehr unterschiedlich. Bei den Beidellitkomplexen variieren die Differenzen in einem größeren Bereich: $\Delta d = 0.8$ bis $3.7 \text{ \AA}$.

Geht man davon aus, daß die Dihydrophytol- und Phytolreste eine im Vergleich zur all-anti-Konformation wesentlich kompaktere Struktur annehmen, dann ist es verständlich, daß von

einer bestimmten Kettenlänge der Kationen an stärkere Strukturänderungen beobachtet werden. Zur Beurteilung dieser Veränderungen spielen stöchiometrische Verhältnisse und Packungsdichte eine wesentliche Rolle.

1.4. Zur Stöchiometrie der phytolhaltigen Schichtsilicat-komplexe

Wie im Falle der Intercalation von Triglyceriden und Lecithinen ist auch eine direkte Bestimmung der intercalierten Phytolmenge mit großen Unsicherheiten verbunden, v. a. wegen der gleichzeitigen Adsorption an der äußeren Oberfläche der Kristallite. Man ist daher auch hier auf indirekte Abschätzungen angewiesen, wie z.B. die Volumenbetrachtung. Sie ist im Detail schon bei den Triglyceridkomplexen aufgezeigt worden (vgl. S. 165).

Für das Volumen eines Phytolmoleküls erhält man aus dem Molekulargewicht ($MG = 296.54$) und der Dichte ($\rho = 0.8497$ g/cm³) in bekannter Weise

$$V_{PHY} = \frac{MG}{\rho \cdot N_L} = 579.5 \text{ \AA}^3.$$

Die Volumenzunahme bei der Phytoleinlagerung ergibt sich direkt aus der Grundfläche der Elementarzelle ($a \times b = 46.8 \text{ \AA}^2$) und der Schichtaufweitung

$$\Delta d = d_{\text{Komplex}} - d_{\text{Ammonium-Mont.}} (\text{\AA}).$$

Da eine Elementarzelle zwei Formeleinheiten (Si_4O_{10}) enthält, ergibt sich die Volumenzunahme pro Formeleinheit ($V_{\text{Si}_4\text{O}_{10}}$) bei der Phytolaufnahme zu

$$V_{\text{Si}_4\text{O}_{10}} = 0.5 \cdot 46.8 \cdot \Delta d (\text{\AA}^3).$$

Pro Formeleinheit können dann $V_{\text{Si}_4\text{O}_{10}} : V_{PHY} = Z_{PHY}$ Moleküle Phytol aufgenommen werden.

In Tabelle 45 sind die berechneten Gehalte von Phytol und Dihydrophytol aller Komplexverbindungen angegeben. Das Volumen eines Dihydrophytolmoleküls wird mit $590.3 \text{ \AA}^3$ eingesetzt ($\rho = 0.8398 \text{ g/cm}^3$; $MG = 298.54$). Soweit die Präparate in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht wurden, sind die Werte angegeben, die sich für die höchsten ($Z_{\max}$) und kleinsten ($Z_{\min}$) gemessenen Schichtabstände ergeben. Die Differenz gibt eventuell einen Hinweis auf die "Phasenbreite" dieser Komplexe.

Tab. 45: Gehalt an Phytol- bzw. Dihydrophytolmolekülen bei den Silicat-Intercalationskomplexen (pro Formeleinheit)

n-Alkyl- ammonium- Schicht- silicat	n_C	Phytol		Dihydrophytol	
		$Z_{\max}$	$Z_{\min}$	$Z_{\max}$	$Z_{\min}$
Montmorillonit	12	0.94	0.88	0.88	-
	14	0.88	0.86	0.87	0.80
	16	0.83	0.80	0.78	0.74
	18	0.83	0.78	0.81	0.77
	20	0.92	-	0.88	-
	22	0.87	-	0.83	-
Beidellit	8	0.92	0.79	0.88	0.73
	10	0.84	0.76	0.85	0.71
	12	0.86	0.83	0.82	0.75
	14	0.89	0.82	0.85	0.75
	16	0.87	0.75	0.83	0.69
	18	0.88	0.78	0.84	0.71
	20	0.91	-	0.89	-
	22	0.83	-	0.70	-
	24	0.84	-	-	-
Batavit	10	0.79	-	0.77	-
Vermiculit	10	0.80	-	0.76	-
	14	0.88	-	(0.16)	-

Im Mittel kommen 0.89 Moleküle Phytol bzw. 0.84 Moleküle Dihydrophytol auf eine Formeleinheit n-Alkylammonium-Montmorillonit und 0.87 Moleküle Phytol bzw. 0.83 Moleküle Dihydrophytol auf eine Formeleinheit n-Alkylammonium-Beidellit.

Für den Dihydrophytolkomplex von Dihydrophytylammonium-Beidellit ergibt sich analog eine Anzahl von $Z_{\text{DHP}} = 0.57$ Dihydrophytolmolekülen pro Formeleinheit. Zusammen mit den Kationen befinden sich dann $0.57 + 0.44 = 1.01$ Phytylketten in der Si_4O_{10} -Einheit.

Bei der Beurteilung dieser berechneten Stöchiometrien darf man nicht die zur Berechnung herangezogenen Annahmen außer acht lassen. Es wurde vorausgesetzt, daß die Packung im Schichtzwischenraum gleich der im freien flüssigen Zustand bei Raumtemperatur ist. In der geordneten Struktur könnte die Packungsdichte aber etwas größer sein.

2. Diskussion der Ergebnisse

Die experimentell ermittelten Schichtabstände sind für senkrecht stehende Monoschichten eindeutig zu groß, für senkrecht stehende Bilayer im allgemeinen jedoch viel zu klein. Dies geht klar aus einem Vergleich der d-Werte hervor mit den entsprechenden Werten für die β_0 - und α_1 -Phasen der analogen Alkanolkomplexe. Dieser Vergleich ist in Tabelle 46 dargestellt.

In der 1. und 2. Spalte ist das verwendete Schichtsilicat und die C-Atomzahl der Kationketten (n_C) angegeben. Die 3. Spalte enthält die C-Atomzahl n_I der Intercalatmoleküle (Phytol, Dihydrophytol) bzw. der Alkanolketten n_A ($n_I = n_A$). In der 4. und 5. Spalte sind dann die d-Werte d_{exp} der hier untersuchten Phytol- und Dihydrophytolkomplexe aufgeführt. Die Spalten 6 und 7 geben, soweit vorhanden, die Literaturwerte $d\beta_0$ und $d\alpha_1$ der vergleichbaren Alkanolkomplexe an.

In der 8. Spalte schließlich sind die theoretisch berechneten Werte für senkrecht stehende Monoschichten aufgeführt ($d_{\text{theor}} = 1.265 \times n_C + 12.3 \text{ \AA}$).

Tab. 46: Vergleich der Schichtabstände der Phytol-, Dihydrophytol- und Alkanolkomplexe

n-Alkyl- ammonium- Schicht- silicat	Schichtabstände d (Å) mit						
	n_C	$n_I=n_A$	Phytol d_{exp}	Dihydro- phytol d_{exp}	Alkanol d_{β_0}	Kation- monosch. d_{α_1}	$d_{\text{theor.}}$
Montmorillonit	12	16	37.5	36.5	54.0	-	27.5
	14	16	37.8	37.3	52.9	-	30.0
	16	16	38.3	37.4	53.3	38.5	32.5
	18	16	38.6	38.2	55.2	-	35.1
	20	16	40.9	40.5	-	-	37.6
	22	16	42.4	41.9	58.9	42.3	40.1
Beidellit	8	16	36.6	37.3	37.8		22.2
	10	16	37.2	37.8	50.2	38.0	25.0
	12	16	38.1	37.9	51.9	43.5	27.5
	14	16	39.8	39.2	52.0	42.2	30.0
	16	16	41.5	40.9	53.2	42.0	32.5
	18	16	42.5	42.0	55.0	43.2	35.1
	20	16	44.0	43.9	-	-	37.6
	22	16	44.2	41.3	-	-	40.1
	24	16	45.1	-	-	-	42.7
Batavit	10	16	39.6	39.1	43.3	40.5	25.0
Vermiculit	10	16	40.2	39.3	47.8	-	25.0
	14	16	45.7	24.9* 28.5	49.6	-	30.0

* In diesem Fall ist mit Sicherheit keine Komplexbildung eingetreten.

Die Schichtabstände in den β -Phasen der entsprechenden n-Alkanolkomplexe sind im Mittel um ca. 12-18 Å, also wesentlich höher als die hier festgestellten d-Werte. Beim Vergleich mit den α -Phasen ergeben sich kleinere Unterschiede. In den meisten Fällen liegen die Abweichungen in der Größenordnung von nur 1 Å. Nur bei den Komplexen mit Dodecyl- und Tetradecylammonium-Beidellit betragen die Abweichungen 2.5-5.5 Å.

Wegen dieser Ähnlichkeit mit den α -Phasen der Alkanolkomplexe läge es nahe, auch für Phytol- und Dihydrophytolkomplexe Gaucheblock-Strukturen zu diskutieren. Gegen eine solche Annahme spricht allerdings, daß einfache Gaucheblock-Strukturen wegen der Methylseitengruppen allein schon aus Raumerfüllungsgründen unwahrscheinlich sind. Es erscheint daher zweckmäßig, an dieser Stelle den Platzbedarf von Phytolketten näher zu diskutieren.

2.1. Lateraler Platzbedarf der Phytolketten

Gravimetrische Abbaukurven von n-Alkylammonium-Schichtsilicat-n-Alkanolkomplexen zeigen, daß unabhängig von der Art des verwendeten quellungsfähigen Schichtsilicats pro Formeleinheit maximal 2.08 Alkylketten im Schichtzwischenraum gebunden werden können (60, 61). Die hier verwendeten Silicate haben Schichtladungen von $\xi = 0.33$ (Montmorillonit), $\xi = 0.44$ (Beidellit) und $\xi = 0.70$ (Batavit, Vermiculit), d.h. pro Formeleinheit sind 0.33, 0.44 bzw. ca. 0.70 Alkylketten vorhanden, die von den Kationen stammen. Damit ist pro Formeleinheit noch Platz für $2.08 - \xi$ Alkanolmoleküle, also für 1.75, 1.64 bzw. 1.38 Alkanolmoleküle.

Mit der maximal möglichen Alkylkettenkonzentration pro Formeleinheit von 2.08 Ketten steht einer Alkylkette eine Grundfläche A_{Alk} von $46.8 : 2.08 = 22.5 \text{ Å}^2$ zur Verfügung. Dabei muß man die doppelte Fläche einer Formeleinheit ein-

setzen ($2 \cdot 23.4 \text{ \AA}^2$), da in einer Bilayeranordnung sowohl der oberen als auch der unteren Schichtsilicatgrenzfläche Rechnung getragen werden muß.

Im Gegensatz zu den Alkanolkomplexen enthalten die Phytolverbindungen nur etwa halb so viele Intercalatmoleküle. Wie die Volumenbetrachtung gezeigt hat, liegt der Phytolgehalt für Montmorillonitkomplexe zwischen 0.83 und 0.94, für Beidellitkomplexe zwischen 0.83 und 0.92. Bei Dihydrophytol berechnet sich ein noch geringerer Gehalt von 0.78-0.88 bzw. 0.70-0.88.

Für die weitere Rechnung werden pro Formeleinheit die Mittelwerte von 0.88 (Phytol) bzw. 0.84 (Dihydrophytol) für Montmorillonit und 0.87 (Phytol) bzw. 0.83 (Dihydrophytol) für Beidellit eingesetzt. Diese Werte sind wegen ihrer Berechnungsgrundlage etwas problematisch; bei der Beurteilung der daraus resultierenden Zahlenwerte muß man deshalb eine Schwankungsbreite von mindestens $\pm 10 \%$ zulassen.

Bei Montmorillonit steht jedem Phytolmolekül ca. $1.75/0.88 = 1.99$ mal soviel Grundfläche zur Verfügung als einem n-Alkanolmolekül im entsprechenden Alkanolkomplex, also

$$A_P = 1.75/0.88 \cdot A_{Alk} = 1.75/0.88 \cdot 22.5 = 44.74 \text{ \AA}^2.$$

Für Beidellit errechnet sich entsprechend eine Grundfläche von $42.41 \text{ \AA}^2$ pro Phytolmolekül. Für die Dihydrophytolkomplexe ergibt sich eine Grundfläche von 46.88 bzw. $44.46 \text{ \AA}^2$ pro Molekül.

Für den Dihydrophytolkomplex von Dihydrophytylammonium-Beidellit ergab sich ein Gesamtgehalt von 1.01 Dihydrophytolketten pro Formeleinheit (Kation + Intercalat); das entspricht einer Grundfläche von $A_{DHP} = 46.8/1.01 = 46.34 \text{ \AA}^2$ pro Dihydrophytolkette.

Die berechneten Grundflächenwerte liegen also für Phytol zwischen 42.4 und $44.7 \text{ \AA}^2$, für Dihydrophytol zwischen 44.5 und $46.9 \text{ \AA}^2$.

2.2. Anordnungsmöglichkeiten für die Phytolketten

All-anti-Ketten mit derartigen Grundflächen müßten zur Erhaltung einer annähernd dichten Packung unter einem Winkel α von etwa 28.5 bis 32° geneigt sein ($\sin \alpha = 22.5/A_p$). Bei einer Bilayeranordnung mit Phytolketten ($n_l = 16$) in all-anti-Konformation und einem Neigungswinkel von etwa 30° müßte der Schichtabstand ungefähr

$$(2 \cdot 16 \cdot 1.265) \sin 30^\circ + 12.3 = 32.5 \text{ (\AA)}$$

betragen.

Ein so kleiner Schichtabstand ist jedoch bei keinem Phytolkomplex beobachtet worden, auch nicht bei höheren Temperaturen. Der niedrigste bei Raumtemperatur experimentell gefundene Wert ist um ca. $4 \text{ \AA}$ größer. Bei dieser Betrachtung ist allerdings der Volumenbedarf der Methyl-Seitengruppen unberücksichtigt geblieben. Unter Einbeziehung dieses Volumens muß der berechnete Neigungswinkel deutlich größer werden und die Diskrepanz zwischen berechneten und beobachteten Werten wesentlich kleiner. Eine Anordnung der Phytolketten in geneigter all-anti-Konformation kann also nicht ausgeschlossen werden.

Gegen eine derartige Anordnung spricht andererseits aber der hohe Ordnungsgrad, der sich hier einstellen müßte. Aus der Literatur (281, 283, 284, 288, 290-301) und aus eigenen Experimenten geht hervor, daß Phytolverbindungen nur schwer in kristalliner Form zu erhalten sind. Die Methyl-Seitengruppen senken den Schmelzpunkt um ca. 130°C im Vergleich zu entsprechenden n-Alkylverbindungen. Sie verhindern die Zusammenlagerung der Ketten und damit offensichtlich eine Kristallisation (289). Feste Phytolverbindungen können häufig nur bei sehr tiefen Temperaturen gewonnen werden und sind dann von glasiger Beschaffenheit. Die wenigen, bereits bei Raumtemperatur festen Phytolderivate sind mikrokristallin oder amorph und eignen sich daher nicht für eine Strukturanalyse. Es wäre daher verwunderlich, wenn sich im Schichtzwischenraum der Silicate eine besonders hohe Ordnung spontan einstellen würde.

Nach den bisherigen Überlegungen scheiden also aus bzw. sind unwahrscheinlich:

- a) senkrecht stehende Bilayer
- b) senkrecht stehende Monoschichten
- c) geordnete Bilayer von all-anti-Ketten mit einem Neigungswinkel $\alpha \leq 35^\circ$
- d) einfache Gaucheblock-Strukturen.

Man könnte auch daran denken, daß in senkrecht stehenden Bilayerschichten eine größere Anzahl von Pechhold-Kinken eingebaut ist. Im Gegensatz zu einfachen n-Alkylverbindungen, in denen solche Kinken sich mit einem Diffusionskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec an der Kette entlang bewegen können, müßten sie hier wegen dem größeren Aktivierungsvolumen mehr oder weniger starr sein. Damit würde sich der Entropiebeitrag erniedrigen.

Man muß daher andere, energetisch günstigere Konformationen mit in Betracht ziehen. Als solche kommen hier in Betracht der Modelle von kettenförmigen Polymeren mit Seitengruppen (103, 280, 302, 303) vor allem helicale Strukturen in Frage.

2.3. Helixkonformationen

Zur Benennung von Helices wird die Zahl der Baueinheiten a pro Windung w (Index) angegeben. Eine 3₁-Helix bedeutet daher, daß pro Windung drei Baueinheiten nötig sind, und daß entlang der Helix die vierte Baueinheit wieder über der ersten liegt. Eine 9₅-Polyoxymethylen-Helix z.B. ist so aufgebaut, daß die zehnte -CH₂-O-Gruppe wieder über der ersten liegt, und daß bis dahin fünf Windungen vollendet sind. Im folgenden ist die Nomenklatur auf Methyleneinheiten bezogen.

Formal ist die Zahl der möglichen Helices sehr groß. Helixkonformationen, bei denen die Anzahl der C-Atome nicht einmal für eine einzige Windung ausreicht, erscheinen jedoch

unwahrscheinlich. Da im unverzweigten Kettenteil von Phytol nur 16 C-Atome enthalten sind, wird die Zahl der möglichen Helices stark herabgesetzt. Eine Beschränkung auf die 4_1 -, 6_1 - und 8_1 -Helices erscheint aus geometrischen Gründen sinnvoll.

In Abb. 87 sind die 4_1 -, 6_1 - und 8_1 -Helices dargestellt. Die 6_1 -Helix entspricht streng einer $\dots\text{aga}\bar{\text{g}}\text{aga}\dots$ -Konformation, alternierend mit Rotationswinkeln von 0° und 120° . Die 4_1 -Helix läßt sich mit einer all-gauche-Konformation ($\dots\text{gggg}\dots$) beschreiben, bei der die Rotationswinkel praktisch noch voll im Bereich des flachen Potentialminimums der gauche-Bindung liegen. Die 8_1 -Helix ist die $\dots\text{aga}\bar{\text{g}}\text{aga}\dots$ -Konformation nur mehr annähernd erfüllt.

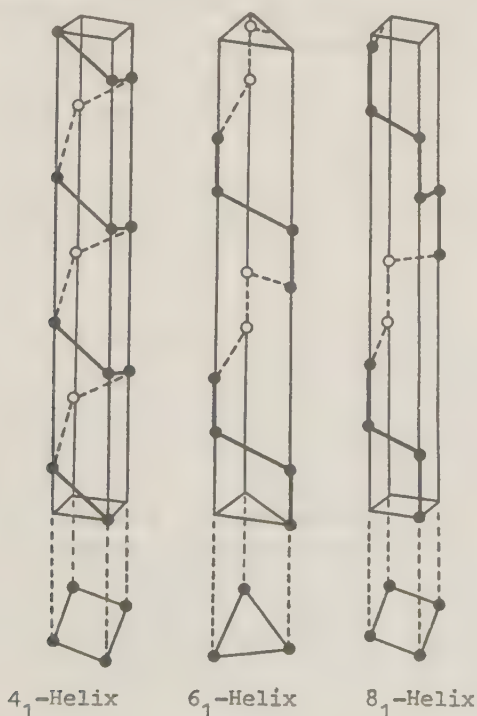


Abb. 87: Modelldarstellung der 4_1 -, 6_1 - und 8_1 -Helix in dimetrischer Projektion

Eine weitere Auswahl unter den möglichen Helices könnte über die Konformationsenergie getroffen werden. Pro Mol gauche-Bindungen steigt die Konformationsenergie ohne Energiedissipation um ca. $2.5 \cdot 10^3$ J/mol, bei Energiedissipation um nur $1.5-1.9 \cdot 10^3$ J/mol. Bei einer C_{16} -Kette sollte daher die 6_1 -Helix um $12-20 \cdot 10^3$ J/mol günstiger sein als die 4_1 -Helix.

Es muß allerdings auch die Dispersionsenergie zwischen benachbarten Ketten und die Van der Waals-Anziehung zwischen benachbarten Schichten bei verändertem Schichtabstand berücksichtigt werden. Eine von der Konformation her ungünstigere Helix kann daher trotzdem begünstigt sein, wenn sie eine stärkere Annäherung der Silicatschichten erlaubt.

Wegen der schlechten dreidimensionalen Ordnung in den vorliegenden Modellsystemen ist eine röntgenographische Entscheidung, ob überhaupt und welche helicale Struktur vorliegt, nicht möglich. Aufgrund der Schichtabstände allein lassen sich helicale Kettenanordnungen nicht von all-anti-Ketten unterscheiden, die unter ganz bestimmten Winkeln geneigt sind. So bedingt z.B. eine 6_1 -Helix eine mittlere Schichtaufweitung von ca. $1.05 \text{ \AA}$ pro C-Atom der Bilayer. Diese Erhöhung ist identisch mit einer Anordnung von all-anti-Ketten, die unter 56° geneigt sind. Für eine Bilayer mit 4_1 -Helices beträgt die mittlere Abstandszunahme pro C-Atom $0.90 \text{ \AA}$. Diese Anordnung ist daher vom Schichtabstand her mit einer all-anti-Bilayer mit einem Neigungswinkel von 45.4° äquivalent. Für Phytol, Dihydrophytol und verwandte Verbindungen mit Methyl-Seitengruppen in regelmäßigen Abständen ist eine all-anti-Konformation aus sterischen Gründen ungünstig. Aber auch die verschiedenen Helices unterscheiden sich in der Methylgruppenanordnung deutlich. Bei der 4_1 -Helix liegen sie in Richtung der Längsachse direkt übereinander mit Abständen von $3.6 \text{ \AA}$. Diese Abstände entsprechen sehr gut dem Van der Waals-Durchmesser einer Methylgruppe. Bei der 6_1 -Helix müssen sich die seitlichen Methylgruppen schraubenartig entlang der Helix anordnen und bei der 8_1 -Helix abwechselnd auf gegenüberliegende Seiten der Helix (Abb. 88).

Die gegenseitigen Abstände der Methylgruppen werden damit sehr viel größer. Bei einer Anordnung in Bilayerschichten mit der Helixlängsachse senkrecht zur Silicatschicht sollten diese eine sehr viel lockerere Packung erzwingen als etwa die 4_1 -Helix.

Konstitution von Phytol:

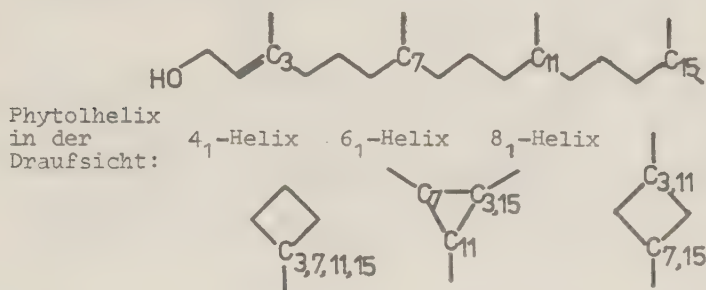


Abb. 88: Konstitution des Phytolmoleküls und von Phytol als 4_1 -, 6_1 - und 8_1 -Helix

Als weiteres Auswahlkriterium in den vorliegenden Modellsystemen kann die Ladungsdichte auf den Silicatschichten dienen. Die negativen Überschußladungen sind in der Silicatschicht fixiert und die zum Ladungsausgleich gebundenen n-Alkylammoniumionen lassen sich aus elektrostatischen Gründen nicht beliebig weit von diesen Orten höchster negativer Ladungsdichte verschieben. Vereinfacht kann man sich die Kationen in der Bilayer als fixierte Säulen vorstellen. Die freien Bereiche dieser Säulen sind umso kleiner, je höher die Ladungsdichte im Silicat ist. Helicale Anordnungen, für die der Flächenbedarf kommensurabel ist mit der Größe der freien Fläche, sollten daher bevorzugt sein.

Theoretisch läßt sich der Schichtabstand einer Phytol-Bilayer im Schichtsilicat für die verschiedenen helicalen Formen abschätzen nach

$$d_{\text{theor.}} = (2 \cdot 16 \cdot 1.265) \sin \alpha + 12.3 \text{ (\AA)},$$

wenn für die Verzahnung der beiden Bilayerschichten ineinander die üblichen Van der Waals-Radien angenommen werden. Der Schichtabstand eines Phytol-Bilayerkomplexes beträgt dann für die 6_1 -Helix: 45.9 Å und für die 4_1 -Helix: 41.1 Å.

Der häufigste Abstand für die Phytol-Bilayerkomplexe liegt mit Ausnahme der Vermiculit-Froben bei 37-38 Å. Er wird größer, wenn die Kationkettenlängen in all-anti-Konformation deutlich größer wird als eine 4_1 -Phytolhelix (ab $n_C = 14$) und etwas kleiner, wenn die Kationkette sehr viel kürzer wird ($n_C = 8$).

Die Diskrepanz zwischen dem theoretisch abgeschätzten Abstand von 41.1 Å und dem häufigsten beobachteten Wert von 37-38 Å läßt sich für die 4_1 -Helix allerdings einfach erklären: die in einer Bilayer aufeinanderstoßenden Helixenden können unter Erhalt der idealen Van der Waals-Abstände so miteinander verzahnen, daß der Abstand um bis zu 3.4 Å kleiner sein kann (Abb. 89). Für diese optimale Verzahnung erhält man also einen theoretischen Schichtabstand von 37.7 Å; damit sind die vorwiegend beobachteten d-Werte voll abgedeckt.

Für eine Verzahnung, mit der die Methylseitengruppen beider Phytolschichten der Bilayer in der gleichen Ebene zu liegen kommen, wird der theoretisch abgeschätzte Schichtabstand 38.6 Å. Dieser Wert stimmt exakt mit dem d-Wert überein, der für die reine Dihydrophytol-Bilayer im Dihydrophytol-komplex von Dihydrophytylammonium-Beidellit experimentell bestimmt wurde. Die 4_1 -helicale Konformation erscheint daher für die Phytolbilayer besonders naheliegend.

Mit 6_1 -Helices können die experimentellen Werte dagegen nicht mehr allein durch eine Endgruppenpackung erklärt werden. Man müßte zumindest an den Kettenenden zusätzliche

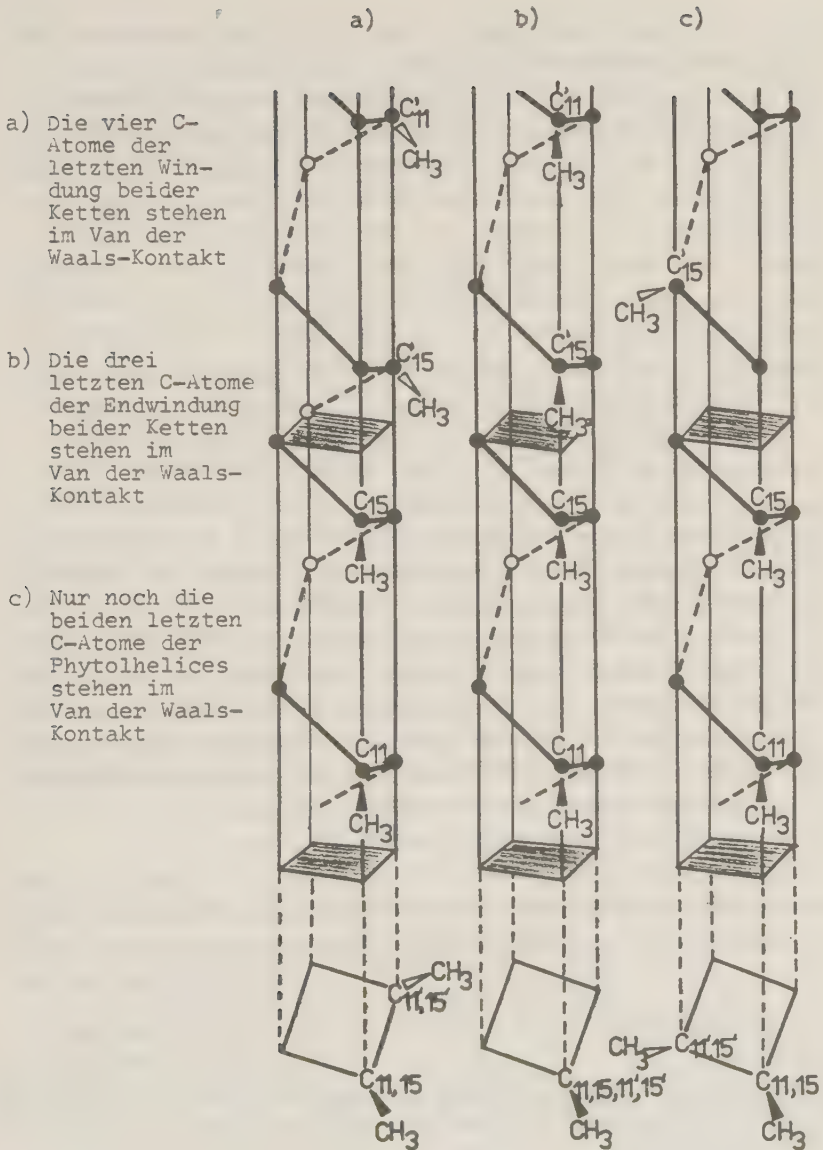


Abb. 89: Modell für zwei aufeinanderstoßende 4₁-Phytolhelices in unterschiedlicher Verzahnung

gauche-Bindungen postulieren, was wieder eine Annäherung an die 4_1 -all-gauche-Helix bedeutet.

Das entwickelte Modell für die Phytol-Bilayerstrukturen könnte über eine Flächenbetrachtung gestützt werden. Leider gibt es für den lateralen Flächenbedarf von 4_1 -all-gauche-Helices keine experimentellen Werte. Man muß also auch hier näherungsweise abschätzen. Die Betrachtung über den Phytolgehalt der Elementarzelle und den Platzbedarf der Alkylkationen wurde bereits beschrieben (Abschnitt 2.1.); es wurde für Phytol eine Grundfläche $A_p = 42.4 \text{ \AA}^2$ bis $44.7 \text{ \AA}^2$ berechnet, für Dihydrophytol eine Grundfläche von $A_{DHP} = 44.5 \text{ \AA}^2$ bis $46.9 \text{ \AA}^2$.

Zur Abschätzung kommen noch zwei weitere Betrachtungsweisen in Frage: Bei der einen kann man vom Molekylvolumen zweier Phytolmoleküle ausgehen und dieses durch die Höhe zweier aufeinanderstoßender 4_1 -Helices aus 16 C-Atomen dividieren. Zum andern kann man direkt vom Molekülmodell der 4_1 -Helix ausgehen unter Berücksichtigung der Van der Waals-Abstände. Bei dieser zweiten Möglichkeit ist allerdings ein zu kleiner Wert zu erwarten, weil er den lateralen Packungseffekt nicht berücksichtigt. Man könnte natürlich auch unter Einbeziehung der seitlichen Methylgruppen einen mittleren Van der Waals-Radius der gesamten Helix annehmen. Diese Rechnung sollte einen etwas zu großen Flächenbedarf liefern.

Die experimentelle Durchrechnung ergibt für den ersten Fall

$$2 \cdot 579.5 \text{ \AA}^3 : (37.0 - 9.3) \text{ \AA} = 41.8 \text{ \AA}^2$$

$$\text{bzw. } 2 \cdot 579.5 \text{ \AA}^3 : (38.0 - 9.3) \text{ \AA} = 40.4 \text{ \AA}^2.$$

Die Van der Waals-Dicke der Silicatschicht geht dabei mit $9.3 \text{ \AA}$ ein.

Der Mittelwert aus den beiden Rechenweisen der zweiten Methode führt zu ca. $43.6 \text{ \AA}^2$.

Mit diesen drei Berechnungsmethoden kommt man zu einem Flächenbedarf von 40.5 bis $47 \text{ \AA}^2$ pro Molekül. Dabei werden für Dihydrophytol etwas höhere Werte (42 - $47 \text{ \AA}^2$) erhalten als für Phytol (40.5 - $45 \text{ \AA}^2$).

Über π -A-Isothermen von Phytol-Monoschichten auf wässrigen Oberflächen werden dagegen Flächenbedarfswerte von ca. $35 \text{ \AA}^2$ bzw. ca. $55 \text{ \AA}^2$ pro Molekül abgeleitet (18, 304, 305). Die hier berechneten Flächenwerte liegen ziemlich genau zwischen diesen beiden Literaturangaben.

2.4. Einfluß der Kationen -

Abstandsbestimmende Paarungen und Kombinationswahrscheinlichkeiten für Phytol- und Kationketten

Die C-Atomzahlen in den Ketten von Phytol und in den verwendeten Kationen sind mit Ausnahme der Hexadecylammonium-Schichtsilicatkomplexe immer unterschiedlich. Von speziellen Konformationen abgesehen, sollten sie sich daher auch in ihrer Länge unterscheiden. Durch unterschiedliche Konformation könnte natürlich immer eine Anpassung herbeigeführt werden. Die experimentellen Werte (Tab. 43) beweisen aber, daß solche Anpassung vor allem bei längeren Kationketten und in höher geladenen Schichtsilicaten nicht mehr erfolgt.

Geht man davon aus, daß die Kationen und die Phytolmoleküle in den beiden Schichten der Bilayer völlig statistisch verteilt sind, so muß man drei unterschiedliche Kettenpaarungen berücksichtigen:

- a) zwei senkrecht übereinander stehende n- Alkylammoniumkationen (= CC);
- b) zwei senkrecht übereinander stehende Phytolmoleküle (= PP);
- c) Paare aus einem n-Alkylammoniumkation und einem Phytolmolekül, die in Richtung der Schichtnormalen übereinander stehen (= CP).

Ausschlaggebend für die schichtabstandsbestimmende Kettenpaarung wird entweder das längste Paar oder die häufigste Paarung sein (67).

Pro Formeleinheit Montmorillonit sind 0.33 n-Alkylammoniumionen und ca. 0.88 Phytolmoleküle enthalten. Unter der Annahme, daß die Silicatschichtoberflächen völlig von den beiden Molekülsorten bedeckt sind, ergibt sich für die Wahrscheinlichkeiten, in einer monomolekularen Schicht ein Alkylammonium-Kation ($= P_C$) bzw. ein Phytolmolekül ($= P_P$) anzutreffen:

$$P_C = 0.33 : (0.33 + 0.88) = 0.27$$

$$P_P = 0.88 : (0.88 + 0.33) = 0.73.$$

Daraus lassen sich die Wahrscheinlichkeiten W für die verschiedenen Kettenpaarungen in der Bilayeranordnung bestimmen:

a) Wahrscheinlichkeit für die Kettenpaarung Kation/Kation:

$$W_{CC} = P_C^2 = 0.073;$$

b) Wahrscheinlichkeit für eine Kettenpaarung Phytol/Phytol:

$$W_{PP} = P_P^2 = 0.533;$$

c) Wahrscheinlichkeit für eine Kettenpaarung Kation/Phytol:

$$W_{PC} = 2 P_C \cdot P_P = 0.394.$$

Damit ist die Paarung aus zwei Phytolmolekülen mit 53 % eindeutig am häufigsten. Andererseits ist die Paarung Kation/Kation mit nur 7% relativ selten. Der Schichtabstand sollte daher durch die Länge der Phytol/Phytol-Paarung bestimmt sein, wenn das Phytolmolekül länger ist als das Kation. Ist das Kation länger, so wird die Paarung Phytol/Kation abstandsbestimmend sein.

In dieser Betrachtungsweise ist aber die Annahme miteingeschlossen, daß der Flächenbedarf von Kation und Phytol gleich groß ist ($46.8 : (0.33 + 0.88) = 38.7 \text{ \AA}^2$). Die Betrachtungen über Volumen- und Flächenbedarf in den Abschnitten 2.1. bis 2.3. zeigen dagegen, daß die Phytolketten wahrscheinlich eine sehr viel größere Fläche beanspruchen als die Kationketten. Es wurde vorausgesetzt, daß die n-Alkylammoniumkationen entsprechend einer all-anti-Konformation eine Grundfläche von $22.5 \text{ \AA}^2$ auf der Silicatschicht beanspruchen. Daraus wurde für die Phytolmoleküle ein Flächenbedarf von ca. $44.7 \text{ \AA}^2$ abgeleitet. Das Auftreten von Hohlräumen in der lateralen Packung wurde dabei nicht berücksichtigt.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Grundflächen kann man eine abgewandelte Betrachtung durchführen. Von den $46.8 \text{ \AA}^2$ pro Monoschicht der Formeleinheit sind dann $0.33 \times 22.5 = 7.43 \text{ \AA}^2$ von Kationketten abgedeckt ($= A_C$) und $0.88 \times 44.74 = 39.37 \text{ \AA}^2$ von Phytolketten ($= A_P$). Für die Wahrscheinlichkeiten in der Monoschicht ergibt sich dann

$$P(A_C) = 7.43 : 46.8 = 0.16$$

$$P(A_P) = 39.37 : 46.8 = 0.84.$$

Für die Wahrscheinlichkeiten, daß in der Bilayermitte Berührungsflächen von zwei Kationen ($A_C A_C$), von zwei Phytolketten ($A_P A_P$) oder von Kation und Phytol ($A_C A_P$) auftreten, erhält man also

$$W(A_C A_C) = P(A_C)^2 = 0.025$$

$$W(A_P A_P) = P(A_P)^2 = 0.708$$

$$W(A_P A_C) = 2 P(A_C) P(A_P) = 0.267.$$

Eine Abstandsbestimmung durch Phytolpaare wird bei den verschiedenen Grundflächen erwartungsgemäß noch wahrscheinlicher. Die Abstandsbestimmung durch Phytol/Kation -Paare wird dagegen weniger wahrscheinlich. Es muß daher damit gerechnet werden, daß eine all-anti-Konformation bei längeren Kationen ungünstig wird, weil in der Bilayermitte zu geringe Berührungsflächen vorhanden sind.

In allen Fällen, in denen die drei Kettenpaarungen unterschiedlich lang sind, muß die Bilayerstruktur Hohlräume enthalten, deren Anzahl und Größe aus der Häufigkeit der verschiedenen Kettenpaarungen und den Längendifferenzen errechenbar sein sollte. Die praktische Auswertung wird allerdings erschwert, weil sich einzelne Kettenpaare in ihrer Länge durch den Einbau von Konformationsfehlern anpassen können. Legt man für die weiteren Betrachtungen für die Phytolmoleküle eine 4_1 -Helix zugrunde, dann muß die Längenanpassung im wesentlichen durch Konformationsänderungen in den Kationen bedingt sein, denn all-anti-Ketten mit $n_C \gg 10$ wären immer länger als eine Phytolhelix.

2.4.1. Montmorillonit-Komplexe

Die Anpassung der Kationen an die Phytolhöhe ist offensichtlich in den Montmorillonit-Komplexen sehr leicht möglich, denn der Schichtabstand ändert sich mit steigender Kettenlänge nur sehr wenig. Das Hexadecylammoniumkation muß sich hier also auch auf die Länge einer 4_1 -Helix verkürzen. Für das Tetradecylammoniumkation würde schon eine 6_1 -Helix-Konformation der Phytolhöhe in etwa entsprechen; das Dodecylammonium wäre bereits mit dem Einbau einer einzigen Kinke genügend verkürzt. Kationen mit Kettenlängen, die mehr als 16 C-Atome enthalten, müßten über die 4_1 -Helix hinaus verkürzt sein. Andererseits kann sich ein Phytolpaar in geringem Maße auch an eine etwas längere Kationkette anpassen, indem die Enden nur etwas schwächer verzahnt werden (Abb. 89). Die Schichtabstände mit den Kationen $n_C = 18$ und $n_C = 20$ sind damit vereinbar. Mit $n_C = 22$ ist der Schichtabstand schließlich mit $d = 42.4 \text{ \AA}$ um $1.3 \text{ \AA}$ höher als für die unverzahnte Phytolbilayer abgeschätzt wurde ($41.1 \text{ \AA}$). Offensichtlich ist eine Verkürzung der Ketten über die 4_1 -Helix hinaus zunächst energetisch nicht günstig. In den Komplexen mit Docosylammonium-Kationen wird daher eine Schichtabstandsbestimmung durch Kation/Phytol-Paare erzwungen.

Mit diesen Annahmen lassen sich die Schichtabstände der Montmorillonit-Komplexe befriedigend deuten. Voraussetzung für diese Deutung ist allerdings, daß den längeren Kationen genügend Grundfläche für die geforderte Konformationsänderung zur Verfügung steht.

Die Grundfläche einer Elementarzelle beträgt $46.8 \text{ \AA}^2$. Auf dieser sind Z Phytolmoleküle und 0.33 n-Alkylammonium-Kationen unterzubringen. Mit der zu ca. $42.5 \text{ \AA}^2$ für Phytol bzw. ca. $44.5 \text{ \AA}^2$ für Dihydrophytol abgeleiteten Grundfläche A bleiben für das n-Alkylammoniumkation $(46.8 - A \times Z) : 0.33 \text{ \AA}^2$ übrig.

In Tabelle 47 sind die so errechneten Flächen pro n-Alkylammoniumkation zusammengestellt unter Verwendung der aus den Schichtabständen ermittelten Z-Werte und den berechneten Mittelwerten für den Flächenbedarf von Phytol und Dihydrophytol.

Tab. 47: Berechnung der Flächen, die den n-Alkylammonium-Kationen im Schichtzwischenraum des Montmorillonits zur Verfügung stehen.

Ketten- länge d. Kationen	Anzahl Z von Phytol bzw. Dihydrophytol- molekülen pro Formel- einheit		Fläche A ($\text{\AA}^2$) pro Alkylammonium-Kation in	
	n_C	Z_{PHY}	Z_{DHP}	Phytol- Komplexen Dihydrophytol- Komplexen
	12	0.94	0.88	20.8 23.2
	14	0.88	0.87	28.5 24.5
	16	0.83	0.78	34.9 36.6
	18	0.83	0.81	34.9 32.6
	20	0.92	0.88	23.3 23.2
	22	0.87	0.83	29.8 29.9

Der Mindestflächenbedarf einer n-Alkylkette in all-gauche-Konformation berechnet sich zu $18.5/\sin 45.4^\circ = 26 \text{ \AA}^2$ (113). Es zeigt sich, daß mit den berechneten Mittelwerten die Kationen mit $n_C = 14, 16, 18$ und 22 ohne weiteres 4_1 -Helices ausbilden können. Das Dodecylammoniumion und bei den Dihydrophytolkomplexen auch das Tetradecylammoniumion müssen steiler aufgerichtet sein. Die vorhandene Grundfläche reicht aber aus zur Bildung einer 6_1 -Helix oder zumindest von 1-2 Pechhold-Kinken. Mit diesen Verkürzungen wären Kationen mit $n_C = 12$ bzw. 14 bereits an die Phytol- 4_1 -Helix angepaßt. Auch für Eicosylammoniumionen ($n_C = 20$) stehen nur Grundflächen zur Verfügung, die maximal eine 6_1 -helicale Konformation zulassen. Aufgrund der ermittelten Schichtabstände sollte eigentlich eine maximale Verkürzung zu erwarten sein.

Es ist auch nicht einzusehen, daß hier nicht wie für $n_C = 18$ und $n_C = 22$ eine 4_1 -Helix ausgebildet werden soll. Daß in diesem Falle die Übereinstimmung nicht so gut ist, kann aber nicht verwundern, weil man für die Abschätzung grundsätzlich das Hohlraumvolumen ignoriert und als Phytol bzw. Dihydrophytol ausdrückt. Daher können die eingesetzten Z-Werte zu hoch berechnet sein.

2.4.2. Beidellit-Komplexe

Bei den Beidellit-Komplexen ist eine Anpassung der Kationen an die Phytolhöhe offensichtlich nicht mehr so leicht möglich. Bereits in den Tetradecylammonium-Proben ist der Schichtabstand um mehr als $1 \text{ \AA}$ erhöht gegenüber dem Standardwert von $37\text{--}38 \text{ \AA}$ für die Phytolbilayer. Man könnte erwarten, daß sich die Kationen auch bei etwas höherer Ladungsdichte an die Höhe der Phytolbilayer anpassen können: es braucht ja nur etwas weniger Phytol aufgenommen zu werden. Für jedes Phytolmolekül wird jedoch Wasserstoffbrücken-Bindungsenergie gewonnen, so daß eine dichtere Packung, in der sich die Kationen nicht mehr anpassen können, günstiger sein kann.

Der Flächenbedarf in Tabelle 48 zeigt für $n_C = 8$ sehr kleine Grundflächen von ca. $17.5 \text{ \AA}^2$. Für diese kurzen Kationen wurde eine gestreckte Anordnung in all-anti-Konformation erwartet. Ein derart kleiner Flächenbedarf wird allerdings nicht einmal bei n-Paraffinen beobachtet. Die Abweichung vom theoretischen Mindestbedarf von $18.5\text{--}22.5 \text{ \AA}^2$ kann in der Berechnung auf mehrere Fehlermöglichkeiten zurückgeführt werden:

a) Z wurde zu groß berechnet, weil ein zu großer Dichtewert

zugrunde gelegt wurde; der gemittelte Flächenbedarf für eine Phytolkette wurde zu groß angesetzt.

b) Hohlräume, die im Schichtzwischenraum auftreten, wurden nicht berücksichtigt.

Da eine all-anti-Octylammoniumkette mindestens um 4 Å kürzer ist als eine 4_1 -helicale Phytolkette, ist der berechnete Z-Wert mit Sicherheit zu groß.

Für $n_C = 10$ und $n_C = 12$ sind die ermittelten Flächenwerte von 20.4 bzw. 25.2 Å mit der all-anti-Konformation bzw. der 6_1 -Helix vereinbar. Für $n_C = 14$ bis $n_C = 20$ reicht der Platz für die nötige Anpassung nicht mehr aus. Selbst eine 6_1 -Helix, bei der sich das Tetradecylammoniumion noch auf die 4_1 -Helix verkürzen könnte, findet nicht mehr ausreichend Grundfläche. Mit $n_C = 22$ und 24 lassen die berechneten Flächen die Verkürzung dagegen wieder zu.

Tab. 48: Berechnung der Flächen, die den n-Alkylammoniumkationen im Schichtzwischenraum des Beidellits zur Verfügung stehen.

Kettenlänge d. Kationen n_C	Anzahl Z von Phytol- bzw. Dihydrophytolmolekülen pro Formeleinheit Z_{PHY} Z_{DHP}		Fläche A (Å ²) pro Alkylammonium-Kation in Phytolkomplexen Dihydrophytolkomplexen	
	Z_{PHY}	Z_{DHP}	Phytolkomplexen	Dihydrophytolkomplexen
8	0.92	0.88	17.5	17.4
10	0.84	0.85	25.2	20.4
12	0.86	0.82	23.3	23.4
14	0.89	0.85	20.4	20.4
16	0.87	0.83	22.3	22.4
18	0.88	0.84	21.4	21.4
20	0.91	0.89	18.5	16.4
22	0.83	0.70	26.2	35.6
24	0.84	-	25.2	-

Zur genaueren Diskussion muß man daher die möglichen Paarungen und ihre Einflüsse näher betrachten.

Da die Phytolketten etwa doppelt so viel Fläche beanspruchen wie gestreckte Kationketten, ist deren Verkürzung prinzipiell dann leicht möglich, wenn isolierte Kettenpaarungen CC vorliegen. Bei der Anhäufung solcher Paarungen sind nicht mehr alle günstig, weil Nachbarpaarungen CP/PC ineinander verzahnt sein können, so daß die Packung sehr dicht werden kann.

Bei der statistischen Betrachtung ohne Berücksichtigung des unterschiedlichen Flächenbedarfs, also bei maximaler Anpassung der Kationen an die Phytolhöhe, ergibt sich für den Beidellit mit einer mittleren Phytolkonzentration von $Z = 0.87$:

$$P_C = 0.44 : (0.44 + 0.87) = 0.336$$

$$P_P = 0.87 : (0.87 + 0.44) = 0.664.$$

Für die Wahrscheinlichkeiten W der einzelnen Paarungen erhält man:

$$W_{CC} = P_C^2 = 0.113$$

$$W_{PP} = P_P^2 = 0.441$$

$$W_{PC} = 2 P_C \cdot P_P = 0.446.$$

Die ermittelten Grundflächen, die den Kationen zur Verfügung stehen, deuten aber auf relativ gestreckte n-Alkylammoniumketten hin. Mit dem unterschiedlichen Flächenbedarf von Kation und Phytol, der sich bei Beidellit zu 22.5 bzw. 42.4 Å² ergab, erhält man

$$P(A_C) = (0.44 \cdot 22.50) : 46.80 = 0.21$$

$$P(A_P) = (0.87 \cdot 42.41) : 46.80 = 0.79$$

und für die Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Berührungsflächen

$$W(A_C A_C) = 0.045$$

$$W(A_P A_P) = 0.622$$

$$W(A_P A_C) = 0.333.$$

Im Vergleich zu den Montmorilloniten ist hier bei völlig statistischer Verteilung die Kettenpaarung CP schon etwas häufiger (33.3 %). Da die Kationen $n_c = 14$ bis 20 sich aus

Platzgründen nicht mehr auf die Phytolhöhe verkürzen können, müssen hier die abstandsbestimmenden Paare also länger sein als die Phytolpaare. Die zu etwa 62 % vorhandenen PP-Paare brauchen dabei an ihren Kettenenden zunächst keine sehr großen Hohlräume einzubauen. Schraubt man nämlich in der Abb. 89 nach a und b die obere Helix noch einmal um 90° weiter (Abb. 89 c), so bleiben die Enden immer noch im Bereich von Van der Waals-Abständen, obwohl sich die Höhe um weitere $0.9 \text{ \AA}$ vergrößern kann. Diese Anpassung der Phytolketten an die längeren all-anti-Ketten wird aber ab $n_C = 18$ den zusätzlichen Einbau von größeren Hohlräumen nicht mehr verhindern können. Dieses Hohlraumvolumen macht sich in der Tabelle 48 bemerkbar: es werden entsprechend zu kleine Flächen für die Kationen berechnet. Ab $n_C = 22$ wird dieses Hohlraumvolumen offensichtlich so groß, daß eine Anpassung der Kationen durch Verkürzung auf die 4_1 -Helixform günstiger wird. Dabei wird dann weniger Phytol in den Schichtzwischenraum aufgenommen.

Ob in dem höher geladenen Beidellit die Betrachtung mit einer statistischen Verteilung innerhalb der einzelnen Schichten und bei der Überlagerung von zwei Schichten zur Bilayer noch zulässig ist, kann nicht bewiesen werden. Der Entropieverlust bei regelmäßigerer Packung könnte durch Gewinn an Gitterenergie überkompensiert werden.

2.4.3. Batavit- und Vermiculit-Komplexe

Die Überlegungen in den beiden vorhergehenden Abschnitten, welche die Unterschiede zwischen Montmorillonit und Beidellit betreffen, sollten an Bedeutung gewinnen, wenn man zu Schichtsilicaten mit noch höherer Ladungsdichte übergeht. Um diese Frage zu prüfen, wurden auch verschiedene Vermiculite in die Untersuchung miteinbezogen. Die Versuchsserien wurden aber nicht in der gleichen Vollständigkeit durchgeführt; eine stichprobenartige Überprüfung erschien ausreichend.

Besonders hohe Ladungsdichte liegt in Batavit (Kropfmühl) und Vermiculit (Llano County, Texas) vor. Die niedrigste Ladungsdichte findet man im Vermiculit vom Young River (Australien). Es wurden auch einige Proben mit untersucht, die eine relativ uneinheitliche Ladungsverteilung haben.

Mit Dihydrophytylammonium-Ionen erhält man hier schon im trockenen Zustand relativ hohe Schichtabstände. Eine Uneinheitlichkeit deutet darauf hin, daß aber in vielen Fällen einzelne Schichtzwischenräume nicht reagiert haben, d.h. (001)-Serien mit einem d_{001} von 14.0 - 14.3 Å mit auftreten.

Nach der Quellung unter Dihydrophytol liefern alle weitgehend homogenen Präparate d-Werte zwischen 38.4 Å und ca. 42.2 Å. Diese Werte sind entsprechend dem vorher entwickelten Bild mit Dihydrophytol-Bilayer in 4_1 -helicaler Konformation und unterschiedlicher Verzahnung der Enden ohne weiteres verständlich. Mit Phytol treten häufiger d-Werte auf, die über diesen Bereich hinausgehen. Noch stärker wirkt sich die Inhomogenität bei der Quellung der Dihydrophytyl-Vermiculite in Decanol aus. In den relativ hoch und einheitlich geladenen Vermiculiten findet man auch hier wieder Schichtabstände zwischen 39.5 und 41.7 Å, was der Abstandsbestimmung durch Phytolbilayer in 4_1 -helicaler Form entspricht.

In Tabelle 49 sind die Ergebnisse mit den verschiedenen Dihydrophytylammonium-Vermiculiten zusammengestellt. In der ersten Spalte ist der verwendete Vermiculit angegeben (vgl. Tab. 1), in der zweiten Spalte die Ladungsverteilung und - soweit bekannt - die Ladungsdichte ξ . Die dritte Spalte enthält die Schichtabstände der ungequollenen, trockenen Dihydrophytylammonium-Vermiculite, die vierte Spalte die Schichtabstände unter der Austauschlösung (Dihydrophytylammoniumchlorid-Lösung), die im Überschuß angeboten wurde. In der fünften und sechsten Spalte sind die Schichtabstände der Komplexe mit Dihydrophytol bzw. Phytol enthalten und in der siebten Spalte schließlich die Schichtabstände der Decanolkomplexe.

Tab. 49: Schichtabstände der Dihydrophytylammonium-Vermiculite und ihrer Komplexe mit mit Phytol Dihydrophytol und Decanol

verwendeter Vermiculit	Ladungsverteilung (Schichtladung ξ)	Schichtabstände d ($\text{\AA}$) der Dihydrophytylammonium-Vermiculite					
		trockene Präparate, ungleichquollen	unter der Austausch- lösung	unter bihydro- phytol	unter Phytol	unter Decanol	
V 8, Batavit (Kropfmühl)	besonders homogen (0.68)	33.2 ± 0.1 (14.1)	42.3 ± 0.3	42.2 ± 0.2	42.8 ± 0.4	41.7 ± 0.1	
V 16, (Llano County, Texas)	besonders homogen (0.72)	33.6 ± 0.3 (14.0)	43.1 ± 0.1	41.9 ± 0.5	-	41.3 ± 0.2	
V 17, (Llano County, Texas)	homogen (ca. 0.70)	33.1 ± 0.3	42.1 ± 0.2	38.4 ± 0.4	41.6 ± 0.3	39.5 ± 0.3	
V 15, (Llano County, Texas)	homogen (ca. 0.70)	32.0 ± 0.3 (14.3)	42.2 ± 0.2	41.9 ± 0.8	42.5 ± 0.2	41.1 ± 0.4	
V K, (Vermiculit von Kropfmühl)	homogen (0.67)	32.0 ± 0.4 (14.2)	42.4 ± 0.2	41.5 ± 0.3	42.6 ± 0.4	41.5 ± 0.3	
V 14, (Sample 8, USA)	relativ inhomogen (-)	36.4 ± 0.4 29.7 ± 0.1	42.0 ± 0.3 50.6 ± 0.2	39.0 ± 0.4	46.8 ± 0.2	48.9 ± 0.7 39.7 ± 0.5	
V 12, (Sample 5, USA)	relativ inhomogen (-)	38.8 ± 0.5 (27.6)	41.8 ± 0.2 51.3 ± 0.4	48.5 ± 0.3	-	48.6 ± 0.7	
V 2	relativ inhomogen (-)	31.1 ± 0.2	41.9 ± 0.2 52.0 ± 0.8	39.6 ± 0.3	-	39.7 ± 0.5 46.0 ± 0.2	
V S, (Vermiculit von Südafrika)	annähernd homogen (0.62)	29.0 ± 0.4	42.6 ± 0.2	39.5 ± 0.5	49.5 ± 0.6	39.7 ± 0.5	
V A, (Young River, Australien)	inhomogen (0.55)	30.5 ± 0.9 (14.3)	-	$38.9 - 46.0$	-	37.6 ± 0.6 (49.1)	

Im Gegenexperiment liefert der Decylammonium-Batavit unter Phytol bzw. Dihydrophytol Schichtabstände von 39.6 Å bzw. 39.1 Å (vgl. Tab. 43) mit einer relativ geringen Fehlergrenze. Beim Vermiculit von Llano County sind die entsprechenden Schichtabstände mit 40.2 bzw. 39.3 Å sehr ähnlich. Der Tetradecylammonium-Vermiculit liefert dagegen relativ unregelmäßige Werte.

Die hier beobachteten Werte von 39.1 bis 40.2 Å sind noch mit einer schwachen Verzahnung der Kettenenden vereinbar. Mit Kationen allein könnte man die beobachteten Werte nicht deuten.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Struktur der einfachen Phytolkomplexe durch folgende Faktoren bestimmt wird:

1. Die Phytolmoleküle bilden bevorzugt 4_1 -Helices aus; die ineinander verzahnten Helixpaare sind bei niedriger Schichtladung abstandsbestimmend.
2. Bei höherer Schichtladung wird der erhöhte Flächenbedarf der Kationen nicht etwa durch eine geringere Phytolaufnahme ausgeglichen. Die Phytolaufnahme bleibt innerhalb der Fehlergrenzen konstant.
3. Bei der höheren Schichtladung erzwingen die längeren Kationen eine zusätzliche Schichtaufweitung; an diese können sich die Phytolpaare durch unterschiedliche Verzahnung der Kettenenden teilweise anpassen, ohne zu große Hohlräume auszubilden.

2.5. Alkanolkomplexe von Dihydrophytylammonium-Beidellit

Bei der Diskussion der Bilayerstrukturen und der lateralen Packungsdichte spielt es eine Rolle, ob der hydrophobe Rest nur über den OH-Dipol und eine Wasserstoffbrücke an die Matrixschicht gebunden ist oder über ionische Wechselwirkungen Kation/Anion. Trotzdem haben in den Phytol- und Dihydrophytolkomplexen der n-Alkylammonium-Schichtsilicate die Phytolketten das Bilayerverhalten weitgehend bestimmt. Dies kann natürlich auch damit zusammenhängen, daß in den Beidellitkomplexen etwa doppelt so viel Phytolketten vorhanden sind als n-Alkylammoniumionen. Die höher geladenen Vermiculitkomplexe enthalten dagegen kaum mehr Phytolmoleküle als Kationen; hier zeichnete sich der Einfluß der Kationen besonders deutlich ab.

In den Alkanolkomplexen von Dihydrophytylammonium-Beidellit sind die Verhältnisse genau umgekehrt: die Phytolketten sind stärker fixiert, die intercalierten Alkanolmoleküle dürften dagegen zahlenmäßig überwiegen. Diese "inversen" Phytolkomplexe können vielleicht verdeutlichen, inwieweit die Art der Bindung an die Silicatoberfläche eine Rolle bei der Komplexbildung spielt.

In der Tabelle 50 sind die Schichtabstände der Dihydrophytylammonium-Beidellitkomplexe mit n-Alkanolen verglichen mit den entsprechenden Werten der Dihydrophytolkomplexe von n-Alkylammonium-Beidelliten. Die Tabelle enthält ausserdem die entsprechenden Schichtabstände der Alkanolkomplexe von Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellit (175).

Während die Schichtabstände der Dihydrophytolkomplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten mit steigendem n_C sukzessive zunehmen, bleiben sie bei den Alkanolkomplexen von Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellit im Bereich von 35.7 bis 38.0 Å relativ konstant. Sehr viel uneinheitlicher verhalten sich die Schichtabstände der Alkanolkomplexe von Dihydrophytylammonium-Beidellit.

Tab. 50: Gegenüberstellung der Schichtabstände ($\bar{Q}$) von Dihydrophytylammonium-Beidellitkomplexen mit n-Alkanolen und Dihydrophytolkomplexen von n-Alkylammonium-Beidelliten, sowie von Alkanolkomplexen von Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellit.

variierende Kettenlänge n_C bzw. n_A	Alkanolkomplexe von Dihydrophytylammonium-Beidellit (n_A variiert)	Dihydrophytolkomplexe von n-Alkylammonium-Beidellit (n_C variiert)	Alkanolkomplexe von Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beid. (n_A variiert)
10	37.5	37.8	36.0
12	38.2	37.9	37.8
14	39.4	39.2	37.8
16	52.6/(44.1)§	40.9	37.5
18	36.6/(40.9)§	42.0	35.7
20	38.0/(44.5)§	43.9	37.7/(44.8)§
22	32.3	41.1	-
Dihydrophytol	38.6	-	38.0

§ Die eingeklammerten Werte sind die (001)-Interferenzen einer zweiten, schwach ausgeprägten Phase.

Trotzdem lassen sich einige Gemeinsamkeiten erkennen. Für n_C bzw. $n_A = 10$ bis 14 sind die Schichtabstände relativ ähnlich. Mit 36.0 bis 39.4 Å liegen sie in etwa im Bereich des Schichtabstandes für die Phytolbilayer (ca. 37.7 Å). Die Abweichungen können auf unterschiedliche Verzahnung zurückgeführt werden.

Für $n_A = 16$ wird mit Dihydrophytylammonium-Beidellit dann der absolut höchste d-Wert mit 52.6 Å festgestellt; er entspricht genau dem d-Wert für senkrecht stehende all-anti-Alkanolketten ($d = 52.8$ Å). Für $n_A = 18$ und $n_A = 20$ liegen die Schichtabstände wieder sehr viel niedriger ($d = 36.6$ bzw. 38.0 Å), aber sie sind vergleichbar mit denen des Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellits mit Octadecanol und Eicosanol. Man ist versucht, diese Schichtabstände

wieder mit der helicalen Phytolbilayer zu erklären. Der Dihydrophytylammonium-Beidellitkomplex mit Docosanol ($n_A = 22$) schließlich liefert mit $32.3 \text{ \AA}$ den absolut kleinsten d-Wert.

Die Schichtabstände der Dihydrophytolkomplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten wurden bereits abgehandelt (Abschnitt 2): die Schichtabstände werden vorwiegend von Bilayer aus Dihydrophytol- 4_1 -Helices bestimmt. Dabei können sich die Helices bis zu einem bestimmten Ausmaß an längere Kationen anpassen.

Bei den Alkanolkomplexen von Isonicotinsäure-dihydrophytyl-ester-Beidellit ist der bevorzugte Schichtabstand der 4_1 -Dihydrophytol-Helix noch viel stärker ausgeprägt. Man findet im Mittel einen d-Wert von $37.1 \pm 1.0 \text{ \AA}$. Dabei können die Fyridinringe allerdings nicht mehr zur Schichthöhe beitragen. Eigentlich sollte der Gehalt an n-Alkylketten hier größer sein als in den Dihydrophytolkomplexen mit n-Alkylammoniumkationen. Experimentell ist aber der Einfluß der n-Alkylketten hier geringer. Dies könnte mit einer unterschiedlichen lateralen Beweglichkeit zusammenhängen. Die Kationen sind jeweils in Bereichen höherer negativer Ladungsdichte der Silicatschicht lokalisiert. Die ungeladenen Alkoholmoleküle sind dagegen gut beweglich, können also Orte aufsuchen, die für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen besonders günstig sind. Dies könnte zur Folge haben, daß mit beweglichen Phytolmolekülen eine dichtere Packung erreicht wird als mit beweglichen Alkanolmolekülen.

Eine Volumenbetrachtung führt zu Alkanolgehalten zwischen $Z = 0.39$ und $Z = 0.68$ pro Formeleinheit (Tab. 51). Mit kürzeren Alkanolen ($n_A = 10$ bis 16) ist die Zahl der Alkanolmoleküle größer als die Zahl der Kationen. Mit Octadecanol ($n_A = 18$), Eicosanol ($n_A = 20$) und Dihydrophytol sind weniger oder etwa ebenso viele Alkanole enthalten wie Kationen. Da C_{18} - und C_{20} -Ketten in 4_1 -helicaler Konformation

eine größere Höhe beanspruchen als Dihydrophytol-Helices, erscheint hier eine Deutung mit rückgefalteten Alkanolketten günstiger. Wenn die Verteilung von Kationen und Alkanolmolekülen bei diesem Molverhältnis von etwa 1 : 1 nicht mehr statistisch ist, könnten die Abstände hier weitgehend durch Paarungen Kation/rückgefalteter Alkohol bestimmt sein. Im Prinzip würde es sich hier - auf die Alkanolanordnung bezogen - um γ -Phasen handeln. Mit solchen γ -Phasen würde übereinstimmen, daß sich die gefalteten Ketten mit steigender Temperatur aufzufalten beginnen.

Das temperaturabhängige Verhalten der Schichtabstände der Komplexe von Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellit ist in den Abb. 90-96 gezeigt.

Der Dihydrophytolkomplex zeigt über den ganzen Bereich von 15-115 °C keinerlei Temperaturabhängigkeit. Der Schichtabstand bleibt konstant bei $37.75 \pm 0.35 \text{ \AA}$ (Abb. 90). Der Kurvenverlauf ist identisch mit dem des Dihydrophytolkomplexes von Dihydrophytylammonium-Beidellit (Abb. 86), der im gleichen Temperaturbereich d-Werte zwischen 38.3 und 37.7 Å aufweist.

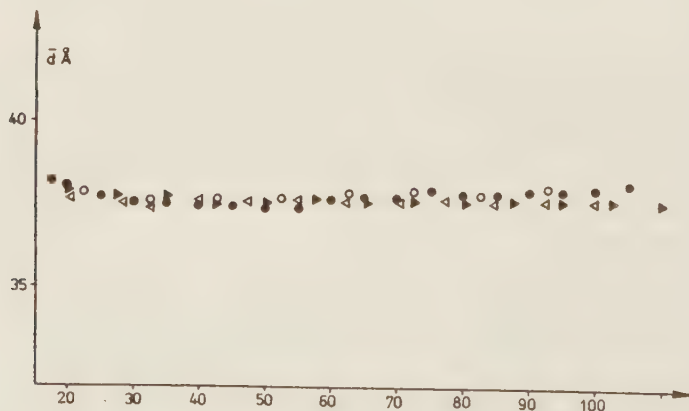


Abb. 90: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des Dihydrophytolkomplexes von Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellit

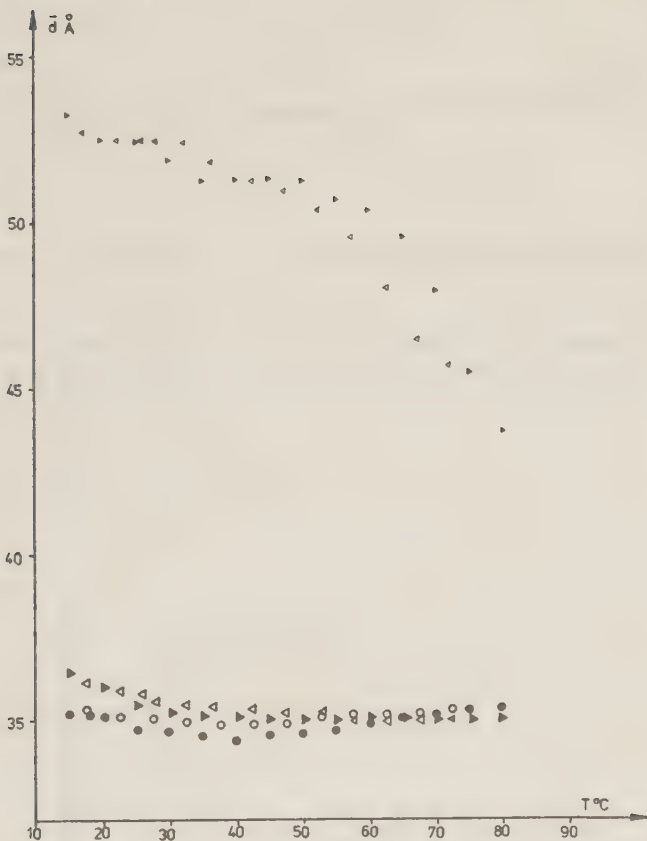


Abb. 91: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des Decanolkomplexes von Isonicotinsäure-dihydrophytyl ester-Beidellit

Zeichenerklärung:

1. Meßreihe: ●○

Aufheizen: ●▶

2. Meßreihe: ▶◁

Abkühlen: ○◁

Wenn nur eine Ordnung einer (001)-Folge ausgewertet werden konnte, wurden sehr viel kleinere Zeichen verwendet.

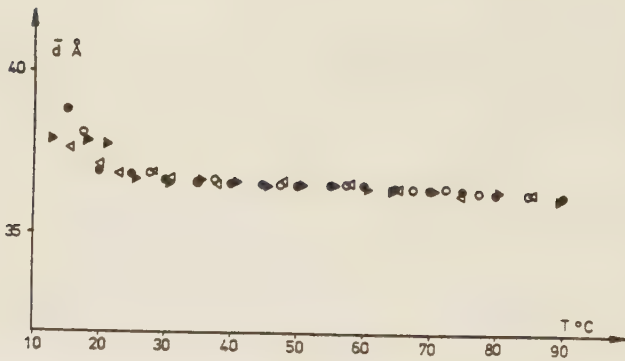


Abb. 92: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des Dodecanolkomplexes von Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellit

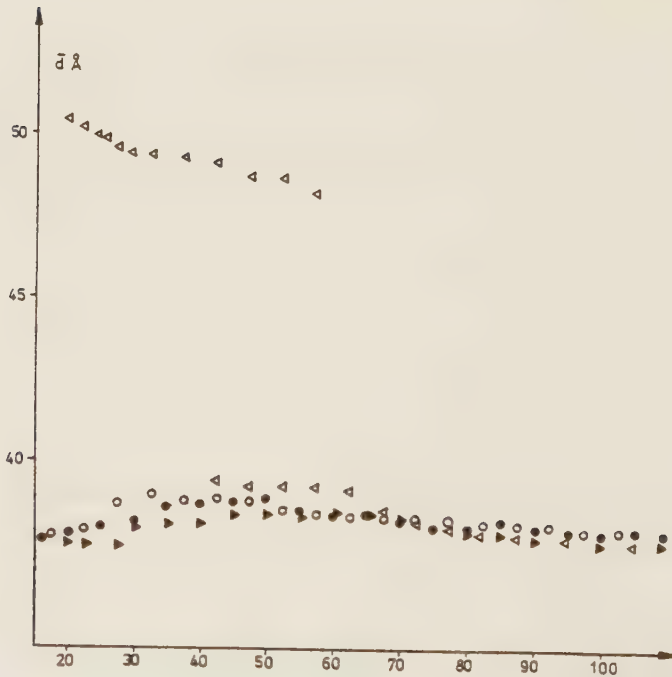


Abb. 93: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des Tetradecanolkomplexes von Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellit

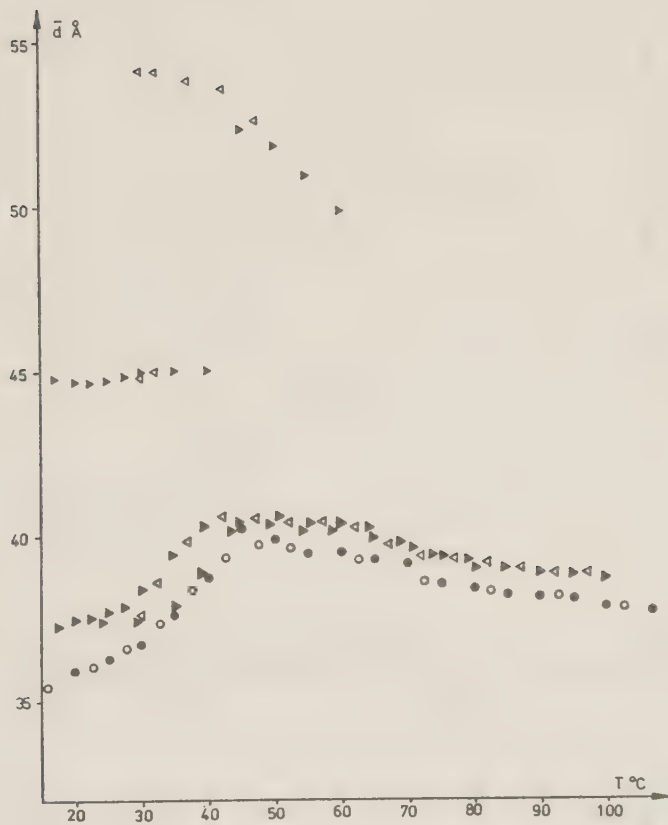


Abb. 94: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des Hexadecanolkomplexes von Isonicotinsäure-dihydrophytyl ester-Beidellit

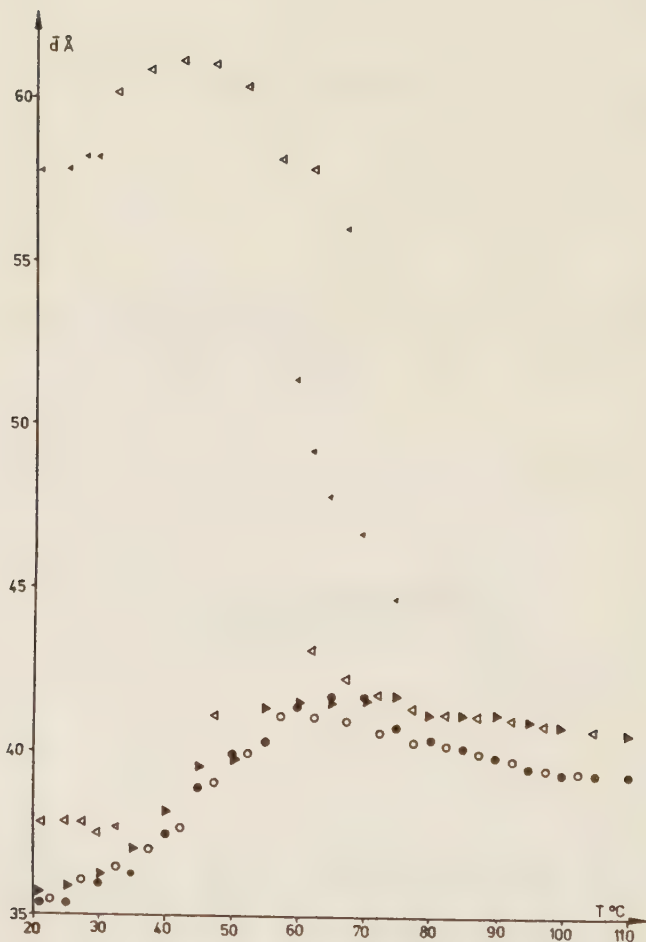


Abb. 95: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des Octadecanolkomplexes von Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellit

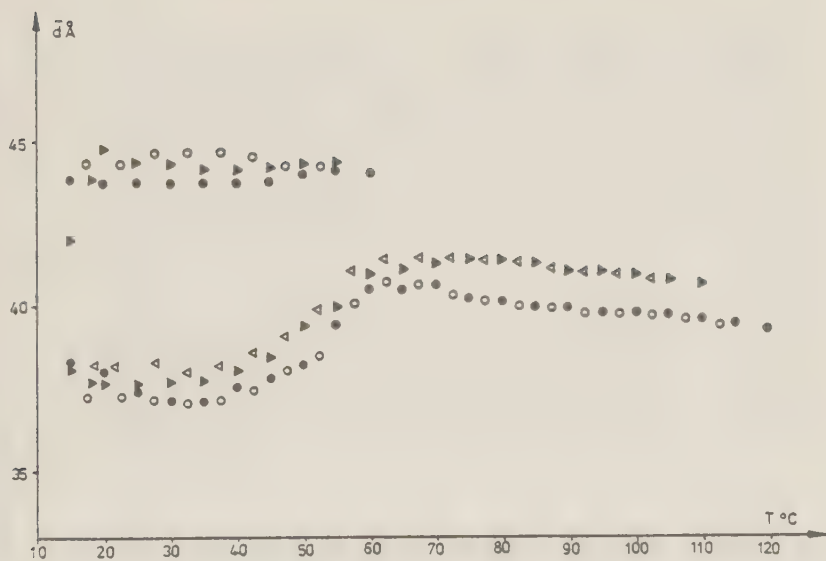


Abb. 96: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des Eicosanolkomplexes von Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellit

In den Komplexen mit Alkanolen der Kettenlänge $n_A = 10$ bis 14 ist der Einfluß der Temperatur noch relativ gering. Die Komplexe mit längerkettigen Alkanolen sind wesentlich stärker temperaturabhängig. Dabei werden bei Raumtemperatur die niedrigsten Schichtabstände registriert. Mit steigen der Temperatur nehmen die Schichtabstände dann zunächst um ca. 4.5-6.0 Å zu, erreichen zwischen 40 und 60 °C ein Maximum und fallen dann wieder langsam um 1-2 Å ab.

Abgesehen vom Decanolkomplex haben alle hier untersuchten Alkanolkomplexe von Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellit Schichtabstände im Bereich von ca. 37.7 bis 41.5 Å, die sich also mit einer Bilayeranordnung von 4_1 -Dihydrophytol-Helices in unterschiedlicher Verzahnung vereinbaren lassen. Erst mit Eicosanol wirkt sich die Länge der Alkanolmoleküle stärker auf die Schichtabstände aus.

Nach längerem Tempern bei höheren Temperaturen machen sich in den Abkühlkurven zusätzliche (001)-Interferenzen bemerkbar, die wesentlich höheren Schichtabständen entsprechen. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein "staging", verursacht durch den Verlust an n-Alkanol.

Bei den Dihydrophytylammonium-Beidellit-Komplexen liefert die Volumenbetrachtung mit Ausnahme des Docosanolkomplexes deutlich höhere Alkanolgehalte von 0.55 bis 1.39 pro Formeleinheit (vgl. Tab. 51). Mit $n_A = 10$ bis 14 erhält man mit $Z = 0.84$ bis $Z = 0.98$ Alkanolmolekülen pro Formeleinheit einen nur wenig höheren Gehalt an Intercalatmolekülen als bei den Dihydrophytolkomplexen von n-Alkylammonium-Beidelliten (0.70 bis 0.89 Dihydrophytolmoleküle pro Formeleinheit). Legt man den Flächenbedarf zugrunde, der sich für Dihydrophytol aus dem "reinen" Dihydrophytolkomplex errechnet, so erhält man für Decanol, Dodecanol und Tetradecanol Flächenwerte von 26.9 Å² bis 31.5 Å², die sich gut mit einer 4_1 -helicalen Konformation in Übereinstimmung bringen lassen. Mit $n_A = 16$ ergeben Schichtabstand

Tab. 51: Volumenbetrachtung für die Alkanolkomplexe des Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellits und des Dihydrophytylammonium-Beidellits ($\xi = 0.44$; $a \times b = 46.8 \text{ \AA}^2$).

Alkanol- ketten- länge	n_A	MG	$g^{2O}(\text{g}/\text{cm}^3)$	$V_{\text{ROH}}(\text{\AA}^3)$	$d_{\text{Komp.}}(\text{\AA})$	$\Delta d(\text{\AA})$	$V_{\text{Si}_4\text{O}_{10}}(\text{\AA}^3)^*$	$Z_{\text{Alk.}}^*$	$A_{\text{Alk.}}(\text{\AA}^2)^*$
Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellit ($d_{\text{exp.}} = 26.9 \text{ \AA}$)									
	10	158.29	0.8298	316.7	36.0	9.1	212.9	0.67	34.8
	12	186.34	0.8347	370.7	37.8	10.9	253.9	0.68	34.2
	14	214.39	0.8380	424.8	37.8	10.9	253.9	0.60	39.0
	16	242.45	0.8419	478.2	37.5	10.6	248.0	0.52	45.1
	18	270.50	0.8456	531.2	35.7	8.8	205.9	0.39	60.4
	20	298.56	0.8408	589.6	37.7 (44.8)	10.8 (17.9)	252.7 (418.9)	0.43 (0.71)	54.6 (33.0)
Dihydro- phytol		298.56	0.8398	590.3	38.0	11.1	259.7	0.44	53.2**
Dihydrophytylammonium-Beidellit ($d_{\text{exp.}} = 24.2 \text{ \AA}$)									
	10	158.29	0.8298	316.7	37.5	13.3	311.2	0.98	26.9
	12	186.34	0.8347	370.7	38.2	14.0	327.6	0.88	29.9
	14	214.39	0.8380	424.8	39.4	15.2	355.7	0.84	31.6
	16	242.45	0.8419	478.2	52.6 (44.1)	28.4 (19.9)	664.6 (465.7)	1.39 (0.97)	19.0 (27.1)
	18	270.50	0.8456	531.2	36.6 (40.9)	12.4 (16.7)	290.2 (390.8)	0.55 (0.74)	48.4 (35.9)
	20	298.56	0.8408	589.6	38.0 (44.5)	13.8 (20.3)	322.9 (475.0)	0.55 (0.81)	48.3 (32.8)
	22	326.61	0.8443	642.3	32.3	8.1	189.5	0.30	89.6
Dihydro- phytol		298.56	0.8398	590.3	38.6	14.4	337.0	0.57	46.3**

* $\Delta d = d_{\text{Komp.}} - d_{\text{exp.}}(\text{\AA})$ ** $A_{\text{DHP}} = 46.8 : (Z_{\text{DHP}} + 0.44)(\text{\AA}^2)$

$$V_{\text{Si}_4\text{O}_{10}} = \Delta d \times 0.5 \times a \times b(\text{\AA}^3)$$

$$Z_{\text{Alk.}} = V_{\text{Si}_4\text{O}_{10}}(\text{\AA}^3) : V_{\text{ROH}}(\text{\AA}^3)$$

$$A_{\text{Alk.}} = (46.8 - 0.44 \times A_{\text{DHP}}) : Z_{\text{Alk.}}(\text{\AA}^2)$$

und Flächenbedarf (ca. $19 \text{ \AA}^2$) eine senkrecht stehende Bilayeranordnung der Hexadecanolmoleküle in all-anti-Konformation. Für $n_A = 18$ und $n_A = 20$ wird durch die sehr viel niedrigeren Schichtabstände wieder ein erheblich kleinerer Alkanolgehalt bedingt, von etwa 0.55 pro Formeleinheit. Damit steht jedem Alkanolmolekül mit ca. $48 \text{ \AA}^2$ eine Grundfläche zur Verfügung, die selbst für eine 4_1 -Helix viel zu groß ist. Es liegt nahe, auch hier rückgefaltete Alkanolketten zu postulieren; man erhält für die Querschnittsfläche einer Kette dann den sehr viel plausibleren Wert von $\leq 24 \text{ \AA}^2$.

Die Komplexe mit $n_A = 16, 18$ und 20 zeigen allerdings zusätzliche (001)-Interferenzen, die auf eine zweite Phase mit Schichtabständen von etwa $41\text{--}44.5 \text{ \AA}$ hinweisen. Diese lassen sich wieder mit der 4_1 -Helix vereinbaren. Aussergewöhnlich niedrig ist der Schichtabstand mit $n_A = 22$ ($32.3 \text{ \AA}$). Es errechnet sich daraus ein Gehalt von nur 0.30 Docosanolmolekülen pro Formeleinheit und eine Grundfläche von $89.5 \text{ \AA}^2$. Mit einer einfachen Rückfaltung sind diese Werte nicht mehr zu erklären. Da hier das bereits erwähnte Problem der Kettenreinheit des Alkohols eine Rolle spielen könnte, wird auf eine weitere Diskussion dieses Wertes verzichtet.

Zusammenfassend können folgende Aussagen gemacht werden:

1. Die 4_1 -Helix der Phytol- und Dihydrophytol-Moleküle ist strukturbestimmend.
2. Die Alkanolmoleküle bevorzugen ihre all-anti-Konformation; durch die Phytolhelices werden ihnen aber zumindest Konformationsänderungen aufgezwungen. Meist erfordert die Anpassung an die "Phytolhöhe" aber auch für die Alkanole eine 4_1 -helicale Anordnung:
3. Bei extremen Unterschieden kann die Anpassung durch Rückfaltung der Alkanolketten erfolgen. In solchen Fällen tritt bei höheren Temperaturen häufig eine Kettenentfaltung mit starker Schichtabstandszunahme auf.

4. Bei kationisch gebundenen Phytolketten und ausreichendem Platz im Schichtzwischenraum können Alkanole in all-anti-Konformation eingebaut werden. Die Stabilität dieser Form ist abhängig vom Längenunterschied zwischen Phytolhelix und all-anti-Alkanol.

3.1.1. Komplexverbindungen von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten mit Vitamin K₁

In den Phytolkomplexen der n-Alkylammonium-Schichtsilicate kann sich jedes Phytolmolekül mit einer Wasserstoffbrücke der alkoholischen OH-Gruppe an der Matrixschicht verankern. Dieser Beitrag scheint so groß zu sein, daß bei höherer Schichtladung nicht etwa weniger Phytol aufgenommen wird, um eine Anpassung der Kationketten an die Phytolhöhe zu ermöglichen, sondern daß sich bei fast gleicher Phytolaufnahme ein höherer Schichtabstand einstellt.

Es ist daher fraglich, ob man diese Ergebnisse so ohne weiteres auf biochemisch wichtige Verbindungen mit Phytol als hydrophoben Rest übertragen kann. Einen ersten Hinweis in dieser Richtung haben die Untersuchungen mit dem Phytylester der Isonicotinsäure ergeben. In ihm ist Phytol als Substituent an den planaren Pyridinring gebunden. Um hier eventuell zu allgemeineren Aussagen zu kommen, war es sinnvoll, vom einfachen aromatischen Kern über Naphthalin- oder Chinolinderivate zu Chlorophyll überzugehen.

Vitamin K₁ (Phyllochinon) unterscheidet sich als 2-Methyl-3-Phtyl-naphthochinon von Phytol prinzipiell dadurch, daß an der Phtylkette anstelle einer OH-Gruppe ein Naphthochinonrest sitzt; insofern scheint Vitamin K₁ geeignet als weiterführende Modells substanz für Chlorophyll.

In Tabelle 52 sind die Schichtabstände der Vitamin K_1 -Komplexe im Vergleich zu den entsprechenden Phytol- und Dihydrophytolkomplexen zusammengestellt.

Tab. 52: Schichtabstände der Vitamin K_1 -Komplexe der n-Alkylammonium-Schichtsilicate im Vergleich zu den entsprechenden Phytol- und Dihydrophytolkomplexen (bei Raumtemperatur)

n-Alkyl- ammonium- Schicht- silicat	mit n_C	Schichtabstände d (Å) mit		
		Vitamin K_1	Phytol	Dihydrophytol
Montmo- rillonit	12	41.2	37.5	36.5
	14	40.3	37.8	37.3
	16	40.7	38.3	37.4
	18	41.2	38.6	38.2
	20	43.2	40.9	40.5
	22	45.0	42.4	41.9
Beidellit	8	41.7	36.6	37.3
	10	42.2	37.2	37.8
	12	41.0	38.1	37.9
	14	41.9	39.8	39.2
	16	43.1	41.5	40.9
	18	44.5	42.5	42.0
	20	46.6	44.0	43.9
	22	46.9	44.2	41.3

Die Schichtabstände der Vitamin K_1 -Komplexe sind im Mittel um 2-4 Å höher als die der Phytolanaloge; auch hier ist die Zunahme der Schichtabstände mit steigender Kettenlänge der Kationen zunächst (bis $n_C = 14$ bzw. 18) sehr gering.

Beim niedrig geladenen Montmorillonit erhält man mit $n_C = 12$ bis $n_C = 18$ sehr ähnliche Schichtabstände; erst ab $n_C = 20$

ist ein deutlicher Anstieg zu erkennen. Die gleiche Abhängigkeit von der Kettenlänge wurde bereits bei den Phytol- und Dihydrophytolkomplexen festgestellt. Der Einfluß der Kationen steigt mit zunehmender Schichtladung. Er ist beim höher geladenen Beidellit bereits ab $n_C = 16$ beobachtbar.

Mit zunehmender Kettenlänge ist auch hier wieder ein "Plateau bevorzugter Schichtabstände" festzustellen, das für die Vitamin K_1 -Komplexe bei etwa $41 \text{ \AA}$ liegt. Mit Phytol wird das Plateau bei $37\text{--}38 \text{ \AA}$ beobachtet; theoretisch wurde ein Schichtabstand von $37.7 \text{ \AA}$ berechnet. Die Differenz von ca. $3.3 \text{ \AA}$ könnte die Dicke der Naphthochinonreste darstellen (Graphit: $3.35 \text{ \AA}$).

3.1.2. Temperaturabhängigkeit der Vitamin K_1 -Komplexe

Bei den Vitamin K_1 -Komplexen der n-Alkylammonium-Montmorillonite und -Beidellite verändern sich die Schichtabstände mit zunehmender Temperatur stärker als bei den meisten Phytol- und Dihydrophytolkomplexen.

Die Kurven verlaufen in der Regel über größere Temperaturbereiche linear mit relativ geringer Abnahme des d-Wertes; sie sind gut reproduzierbar. Die mittlere thermische Ausdehnung α beträgt für alle Montmorillonitkomplexe ungefähr $-11 \cdot 10^{-4} (\text{°C})^{-1}$ in den unteren Temperaturbereichen und $-4 \cdot 10^{-4} (\text{°C})^{-1}$ in den oberen Temperaturbereichen. Für die Beidellitkomplexe erhält man in den unteren Temperaturbereichen etwa $\alpha = -8 \cdot 10^{-4} (\text{°C})^{-1}$ bis $-22 \cdot 10^{-4} (\text{°C})^{-1}$ und in den oberen Bereichen $\alpha = -4.5 \cdot 10^{-4} (\text{°C})^{-1}$ (Abb. 97-104).

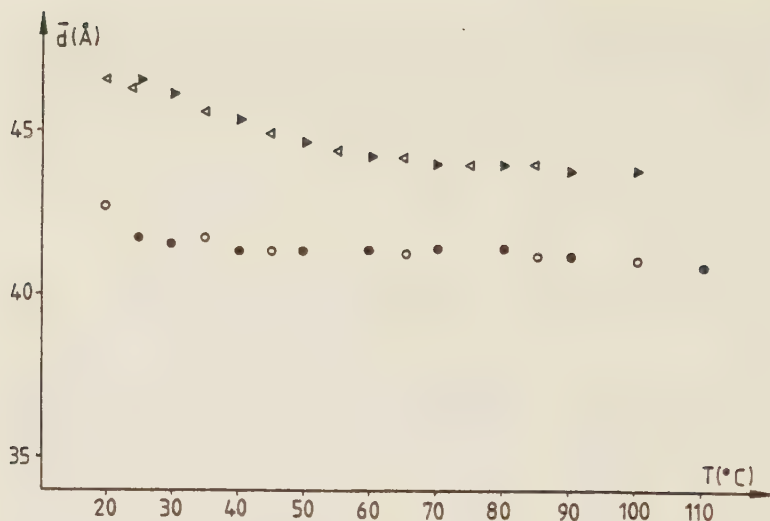


Abb. 97: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des Vitamin K_1 -Komplexes von Dodecylammonium-Montmorillonit

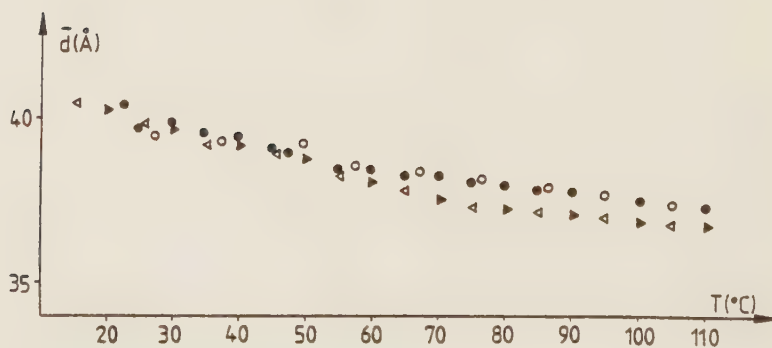


Abb. 98: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des Vitamin K_1 -Komplexes von Tetradecylammonium-Montmorillonit

Zeichenerklärung:

- | | |
|-----------------|---------------|
| 1. Meßreihe: ●○ | Aufheizen: ●► |
| 2. Meßreihe: ►◄ | Abkühlen: ○◄ |

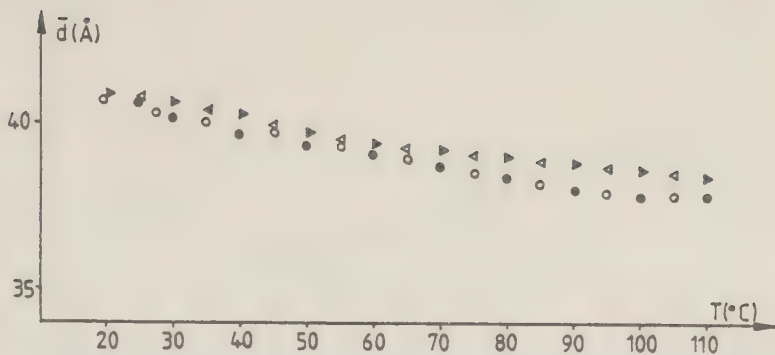


Abb. 99: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des Vitamin K_1 -Komplexes von Hexadecylammonium-Montmorillonit

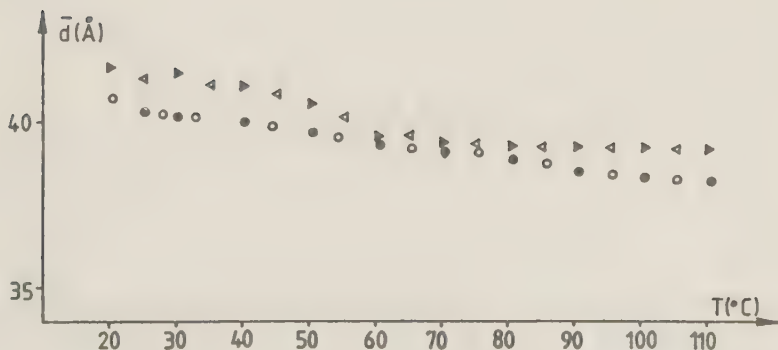


Abb. 100: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des Vitamin K_1 -Komplexes von Octadecylammonium-Montmorillonit

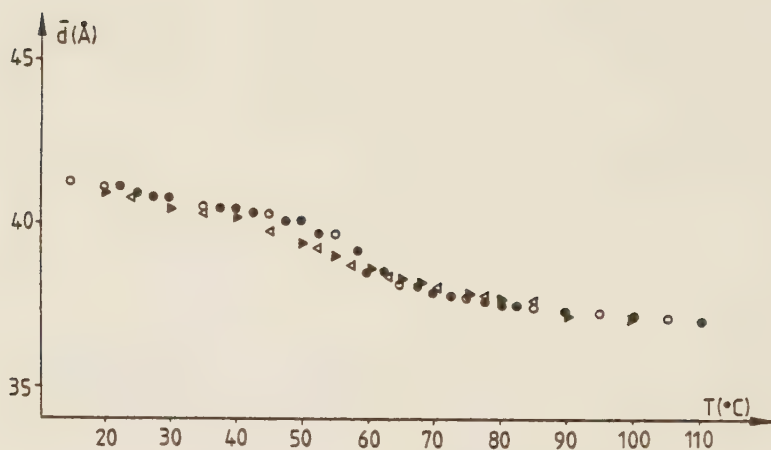


Abb. 101: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des Vitamin K_1 -Komplexes von Dodecylammonium-Beidellit

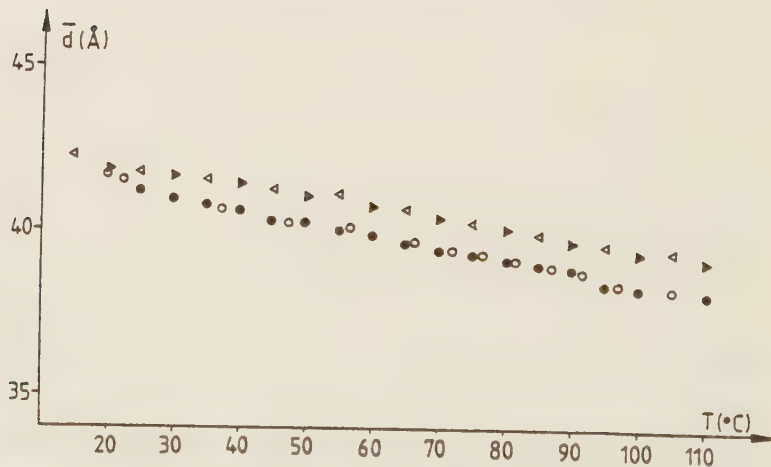


Abb. 102: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des Vitamin K_1 -Komplexes von Tetradecylammonium-Beidellit

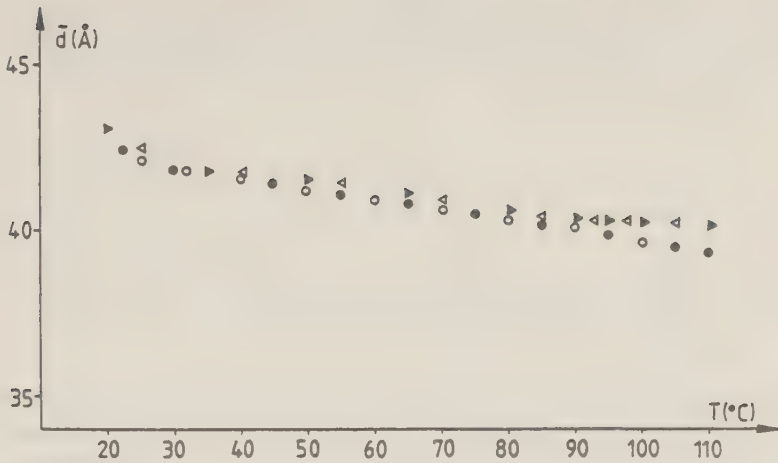


Abb. 103: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des Vitamin K_1 -Komplexes von Hexadecylammonium-Beidellit

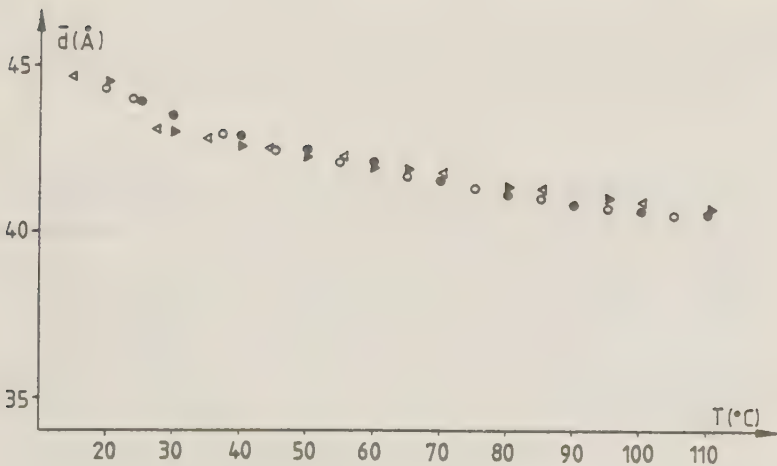


Abb. 104: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des Vitamin K_1 -Komplexes von Octadecylammonium-Beidellit

Die gesamte Schichtabstandsabnahme von Raumtemperatur bis 110 °C ist wie bei den Phytolkomplexen bei Montmorillonit mit $\Delta d = 0.9 \text{ \AA}$ bis $3.1 \text{ \AA}$ geringer als bei Beidellit mit $\Delta d = 2.7 \text{ \AA}$ bis $4.1 \text{ \AA}$.

3.2. Diskussion der Vitamin K₁-Komplexe

Mit der Dichte ($\rho = 0.9670 \text{ g/cm}^3$) und dem Molekulargewicht (MG = 450.71) von Vitamin K₁ läßt sich wieder eine Volumenbetrachtung durchführen. Das Molekylvolumen V_M ergibt sich für Vitamin K₁ zu $773.9 \text{ \AA}^3$. Die maximalen Mengen Vitamin K₁ (Z pro Elementarzelle), die in dem durch die Intercalation geschaffenen Volumen ($\Delta V_{\text{Si}_4\text{O}_{10}}$) aufgenommen werden können, sind in Tabelle 53 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Phytolgehalte ($Z_{P(\max)}$) mit aufgeführt.

Sowohl für Beidellit als auch für Montmorillonit ergibt sich ein mittlerer Gehalt von $Z = 0.74$ Vitamin K₁-Molekülen pro Formeleinheit, also ein deutlich niedrigerer Gehalt als für die Phytolkomplexe ($\bar{Z} = 0.87$).

Mit gewissen Einschränkungen können alle Versuchsergebnisse und Deutungen für die Phytolkomplexe auch auf die Vitamin K₁-Komplexe übertragen werden.

Die Schichtabstände der Vitamin K₁-Komplexe sind im Mittel nur um $\text{ca. } 2.9 \pm 1.0 \text{ \AA}$ höher als die der Phytolkomplexe. Die Naphthochinonreste müssen also sehr flach auf der Silicatschicht liegen.

Pro Vitamin K₁-Molekül errechnet sich eine deutlich größere Grundfläche von gemittelt $51.7 \text{ \AA}^2$ für die Montmorillonitkomplexe ($47.2\text{--}55.4 \text{ \AA}^2$) und $48.3 \text{ \AA}^2$ für die Beidellitkomplexe ($44.7\text{--}51.1 \text{ \AA}^2$), die sich auf den zusätzlichen Platzbedarf der Naphthochinonreste zurückführen läßt.

Tab. 53: Gehalt an Vitamin K_1 -Molekülen ($Z_{\text{Vit } K_1}$) bei den Silicat-Intercalationskomplexen im Vergleich zu entsprechenden Phytolgehalten (pro Formeleinheit)

n-Alkylammonium-Schichtsilicat mit n_C	$Z_{\text{Vit } K_1}$	Z_{PHY}
Montmorillonit	12	0.81
	14	0.74
	16	0.69
	18	0.70
	20	0.76
	22	0.73
Beidellit	8	0.80
	10	0.78
	12	0.72
	14	0.73
	16	0.70
	18	0.72
	20	0.76
	22	0.71

Es ist anzunehmen, daß die Phytolhelix mit einem Teil ihrer Grundfläche über das Naphthochinon-Ringsystem hinausragt, so daß zusätzliche Hohlräume in den Vitamin K_1 -Komplexen eingebaut werden müssen. Daß die Bilayeranordnung trotzdem stabil bleibt, läßt sich damit erklären, daß die Phytolhelix aufgrund ihrer großen Querschnittsfläche in der Schichtzwischenraummitte immer noch teilweise überlappen können. Abb. 105 soll den bimolekularen Aufbau des Schichtzwischenraums der Vitamin K_1 -Komplexe in sehr einfacher Weise veranschaulichen.

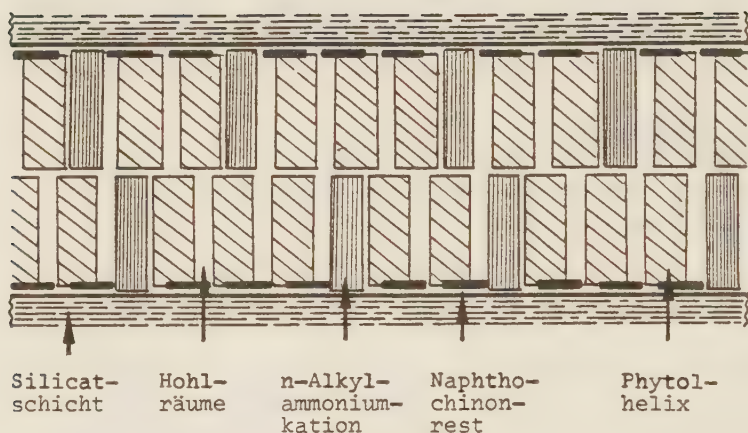


Abb. 105: Vereinfachtes Modell für den Aufbau der Vitamin K_1 -Komplexe

Es liegt nahe, die Vitamin K_1 -Komplexe der n-Alkylammonium-Beidellite mit den Alkanolkomplexen des Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellits zu vergleichen, da in beiden Fällen ein aromatisches Ringsystem mit einem Phytolrest verknüpft ist. Die Schichtabstände der Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellitkomplexe weisen aber bereits darauf hin, daß in diesen Fällen - im Gegensatz zu den Vitamin K_1 -Komplexen - die Höhe des aromatischen Rings nicht zur Bilayerhöhe beiträgt. Die Schichtabstände bei Raumtemperatur sind effektiv um ca. 3.3-3.9 Å niedriger als bei den Vitamin K_1 -Komplexen (Tab. 54). Bei den Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Kationen liegt der kationische Pyridinring wahrscheinlich völlig planar auf der Silicatschicht, bedingt zum einen durch die positive Ladung am Pyridin-N-Atom, andererseits durch die Wechselwirkung der Estergruppe mit der Silicatschicht (Abb.106).

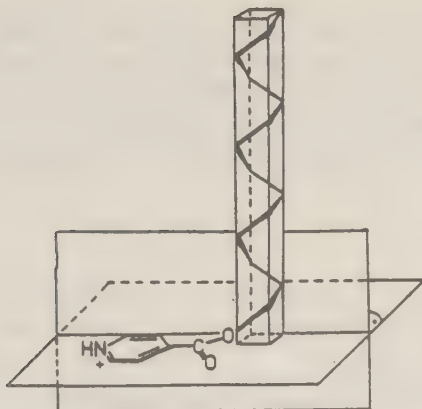


Abb. 106: Anordnungsmöglichkeit der Isonicotinsäureester-Kationen auf der Silicatschicht

Dadurch wird die Phytolkette so weit vom Ringsystem entfernt, daß sie nicht mehr – wie bei Vitamin K_1 – anteilmäßig mit dem Ringsystem überlappt. Der Flächenbedarf muß daher bei den Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Molekülen sehr viel größer sein als bei Vitamin K_1 . Das erklärt auch den geringeren Alkanolgehalt von $Z_{\text{Alk.}} \approx 0.39$ bis 0.68 bei den Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellitkomplexen mit Alkalen.

Bei höheren Temperaturen ist der Unterschied der Schichtabstände verringert; bei ca. 100°C sind die Schichtabstände nur noch um $0.3 \text{ \AA}$ bis $1.4 \text{ \AA}$ niedriger als die der Vitamin K_1 -Komplexe von n-Alkylammonium-Beidelliten (Tab. 54). Auch im Vergleich zu den Phytolkomplexen werden die Unterschiede in den d-Werten der Vitamin K_1 -Komplexe bei höheren Temperaturen sehr viel kleiner. Sie sind bei ca. 100°C größenordnungsmäßig in etwa vergleichbar oder kaum höher als bei den entsprechenden Phytolkomplexen.

Tab. 54: Vergleich der höchsten (bei Raumtemperatur festgestellten) $d_{\max}$ und niedrigsten $d_{\min}$ experimentell ermittelten Schichtabstände der Vitamin K_1 -Komplexe von n-Alkylammonium-Beidelliten und der Alkanolkomplexe von Isonicotinsäure-dihydrophytylester-Beidellit.

n_C bzw. n_A	Vitamin K_1 -Komplexe von n-Alkylammonium- Beidellit		Alkanolkomplexe von Isonicotinsäure-dihydro- phytylester-Beidellit	
	$d_{\max}(\text{\AA})$	$d_{\min}(\text{\AA})$	$d_{\max}(\text{\AA})$	$d_{\min}(\text{\AA})$
10	42.2	-	36.0	-
12	41.0	37.0	37.8	36.2
14	41.9	39.1	37.8	37.8
16	43.1	40.1	37.5	38.7
18	44.5	40.7	35.7	40.4
20	46.6	-	37.7 (44.8)	-

Auch in Vitamin E ist eine isoprenoide Seitenkette an ein bicyclisches Ringsystem (Chromanol, Dihydrobenzopyran-System) gebunden. Der endständige aromatische Ring trägt hier allerdings eine OH-Gruppe; die Seitenkette besteht im unverzweigten Teil nur aus 13 C-Atomen, sie ist also um drei C-Atome kürzer als bei Vitamin K_1 . Trotzdem sind die Schichtabstände der Vitamin E-Komplexe höher als die der Vitamin K_1 -Komplexe (vgl. Tab. 55). Es berechnet sich ein etwas höherer Gehalt im Schichtzwischenraum ($\bar{Z} = 0.78_5$) und entsprechend ein geringerer Flächenbedarf.

Im Gegensatz zu den Vitamin K_1 -Komplexen sind die Ringsysteme in den Komplexen mit Vitamin E wahrscheinlich aufgerichtet bei gleicher Konformation der Isoprenketten. Ursache könnte

die OH-Gruppe am aromatischen Ring sein, die mit der Silicatschicht in Wechselwirkung steht. Im Naphthochinonrest ist dagegen an der Wechselwirkung mit der Silicat-Schicht wohl hauptsächlich das Chinonsystem beteiligt, so daß ein Abheben von der Silicatschicht hier nicht möglich ist.

4. Intercalationskomplexe der n-Alkylammonium-Schicht-silicate mit Phytolanalogen und verwandten Verbindungen

Um das aus den Ergebnissen mit Phytolkomplexen abgeleitete Modell für den Aufbau der Bilayer weiter zu stützen, wurden Intercalationskomplexe mit Phytolderivaten und verwandten, meist kürzerkettigen Verbindungen untersucht. In Tabelle 55 sind die Ergebnisse mit allen diesen Verbindungen, einschließlich Phytol, Dihydrophytol, Vitamin K₁ und Vitamin E zusammengestellt. Die Spalten 1 und 2 enthalten n-Alkylammoniumkationen, charakterisiert durch die Anzahl der C-Atome n_C in den Alkylketten. In den folgenden 20 Spalten sind die Schichtabstände der verschiedenen Komplexverbindungen zusammengestellt.

Bei den Montmorillonitkomplexen konnten meist nur zwei (001)-Interferenzen ausgewertet werden, die zudem noch etwas verbreitert waren. Sehr viel schärfere Reflexe - zwei bis sechs integrale Interferenzen - wurden mit Beidelliten und Vermiculiten erhalten. Mit der hohen Schichtladung der Vermiculite wurde in einigen Fällen nur noch der Schichtabstand des Ausgangsvermiculits erhalten (n-Tetradecylammonium-Vermiculit: $d = 24.7 \text{ \AA}$): ein Anzeichen dafür, daß im Schichtzwischenraum nicht mehr genügend Grundfläche für die Intercalatomoleküle zur Verfügung steht. Die Untersuchungen wurden daher in besonderem Umfang an Beidelliten durchgeführt.

Tab. 55: Schichtabstände verschiedener Intercalationskomplexe mit Phytolanalogen und verwandten Verbindungen

n-Alkyl- ammonium- Schicht- silicat	mit n_C	Schichtabstände d (Å) der Komplexe unter								
		Phytol	Dihydro- phytol	Parnesol	Perhydro- farnesol	Geraniol	Nerol	Citronel- lol	Isophytol	Dihydro- isophytol
Montmo- rillonit	12	37.5	36.5	28.1	28.1	29.6	29.2	29.5	-	-
	14	37.8	37.3	31.6	29.5	30.0	30.0	31.3	-	-
	16	38.3	37.4	33.4	29.9	30.6	31.7	32.0	-	-
	18	38.6	38.2	33.9	30.0	34.7	34.7	34.7	-	-
	20	40.9	40.5	38.5	-	37.5	38.3	37.8	-	-
	22	42.4	41.9	41.7	-	40.7	40.7	40.9	-	-
Beidellit	8	36.6	37.3	26.9	29.0	29.0	27.6	29.0	33.1	33.2
	10	37.2	37.8	28.0	29.0	30.3	28.5	30.0	32.7	33.0
	12	38.1	37.9	29.0	29.2	31.8	30.0	30.5	33.2	36.5
	14	39.8	39.2	31.9	32.6	32.1	31.5	32.1	35.0	37.4
	16	41.5	40.2	33.6	33.4	34.2	33.3	34.0	37.8	38.1
	18	42.5	42.0	34.8	34.4	35.5	35.3	35.5	38.3	39.1
	20	44.0	43.9	40.1	-	37.5	38.2	37.8	40.7	40.8
	22	44.2	41.3	41.8	41.0	38.8	38.8	38.4	41.4	41.3
	24	45.1	-	-	-	-	-	-	42.0	42.0
Batavit	10	39.6	39.1	31.6	31.4	32.1	31.6	32.5	33.7	33.7
Vermiculit	10	40.2	39.3	31.5	30.0	32.3	31.4	33.3	33.8	33.4
	14	45.7	28.5	33.2	29.7	36.8	30.0	-	24.6	24.9

n-Alkylammonium-Schichtsilicaten

Verwendung folgender Intercalate

Nerolidol	Hexahydro- nerolidol	Linalool	Farnesyl- aceton	Geranyl- aceton	α -Jonon	β -Jonon	Vitamin A ₁	β -Carotin	Vitamin K ₁	Vitamin E
29.3	-	29.3	-	-	29.8	29.8	-	-	41.2	43.1
31.0	-	29.8	-	-	31.6	32.1	-	35.9	40.3	43.7
34.0	-	34.7	-	-	34.7	34.7	-	-	40.7	45.1
35.0	-	34.7	-	-	35.6	36.1	-	-	41.2	48.3
-	-	37.5	-	-	37.9	38.3	-	40.2	43.2	42.4
-	-	40.7	-	-	41.7	41.5	-	-	45.0	44.4
29.0	28.6	24.9	32.5	28.7	27.2	27.2	-	-	41.7	41.2
29.0	31.9	28.1	31.9	30.7	29.0	29.3	-	-	42.2	42.3
30.0	33.0	29.3	33.4	32.5	30.9	31.3	-	-	41.0	42.3
33.3	33.4	31.5	35.9	34.0	31.5	32.2	34.6	35.4	41.9	42.6
34.7	35.0	34.1	37.5	36.5	34.7	35.2	35.9	38.8	43.1	43.6
35.3	37.3	35.2	38.3	37.3	36.1	36.8	39.7	39.1	44.5	45.6
38.0	37.6	38.0	40.6	38.8	38.3	38.3	-	41.9	46.6	47.0
38.0	41.3	38.1	41.8	40.7	39.5	38.9	-	-	46.9	47.4
-	42.7	-	42.2	42.4	-	-	-	-	-	-
31.6	32.1	30.3	31.7	30.5	-	30.0	-	-	-	-
31.6	32.5	31.5	32.7	30.6	31.6	31.0	-	-	-	-
35.7	24.9	28.9	24.6	24.4	28.6	27.2	-	-	-	-

Die zur Intercalation verwendeten Verbindungen können nach ihrem molekularen Bau in mehrere Gruppen unterteilt werden:

1. Alkohole mit der OH-Gruppe in 1-Stellung; die C-Atomzahlen n_I im unverzweigten Kettenteil des Intercalats sind dabei unterschiedlich: Phytol und Dihydrophytol haben $n_I = 16$; Farnesol und Perhydrofarnesol haben $n_I = 12$; Geraniol, Nerol und Citronellol haben $n_I = 8$.
2. Isoalkohole mit der OH-Gruppe in 3-Stellung: Isophytol und Dihydroisophytol ($n_I = 14$), Nerolidol und Hexahydronerolidol ($n_I = 10$), Linalool ($n_I = 6$).
3. Ketone: Farnesylaceton mit $n_I = 14$; Geranylaceton mit $n_I = 10$; α - und β -Jonon haben nur sehr kurze Ketten aus drei C-Atomen, aber zusätzlich einen Cyclohexenring.
4. Weitere Verbindungen mit Ringsystem:
Vitamin A₁, ein Alkohol mit $n_I = 9$ und Cyclohexenring; β -Carotin mit $n_I = 18$ und zwei endständigen Cyclohexenringen (ohne funktioneller Gruppe);
Vitamin K₁ mit $n_I = 16$ und Naphthochinon-Ringsystem;
Vitamin E (α -Tocopherol) mit $n_I = 13$ und Chromanol-Ringsystem.

Bei der Angabe von n_I wurde der unverzweigte Kettenteil des Intercalatmoleküls jeweils erst ab der funktionellen Gruppe gezählt.

Die Schichtabstände werden offensichtlich von der Länge der Intercalatmoleküle beeinflusst. Zur genaueren Diskussion dieses Einflusses sind in Tabelle 56 die einzelnen Verbindungen mit Summen- und Strukturformeln zusammengestellt. Die Tabelle enthält ausserdem die einzelnen Molekulargewichte, Dichtewerte (bei 20 °C) und die daraus resultierenden Molekülvolumina.

Bis auf wenige Ausnahmen liegen die Schichtabstände trotz der sehr unterschiedlichen Intercalate in einem relativ engen Bereich von ca. 28-47 Å beieinander. Bei genauerer

Tab. 56: Übersicht der verwendeten phytolanalogen und verwandten Intercalate mit Summenformel, Strukturformel, Molekulargewicht (MG), Dichte (ρ_4^{20} g/cm³) und Molekylvolumen V_M (Å³).

Verbindung	Summenformel	Strukturformel	MG	ρ (g/cm ³)	V_M (Å ³)
Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O		296.54	0.8497	579.5
Dihydro-phytol	C ₂₀ H ₄₂ O		298.54	0.8398	590.3
Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O		222.38	0.8846	417.4
Perhydro-farnesol	C ₁₅ H ₃₂ O		228.39	0.8343	454.6
Geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	trans-	154.26	0.8894	288.0
Nerol	C ₁₀ H ₁₈ O	cis-	154.26	0.8756	292.5
Citronellol	C ₁₀ H ₂₀ O		156.27	0.8594	301.9
Isophytol	C ₂₀ H ₄₀ O		296.54	0.8435	583.8
Dihydro-isophytol	C ₂₀ H ₄₂ O		298.54	0.8422	588.6
Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O		222.38	0.8778	420.7
Hexahydro-nerolidol	C ₁₅ H ₃₂ O		228.39	0.8379	452.6
Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O		154.26	0.8733	293.3
Farnesyl-aceton	C ₁₈ H ₃₀ O		262.44	0.8777	496.5
Geranyl-aceton	C ₁₃ H ₂₂ O		196.28	0.8678	375.6
α -Jonon	C ₁₃ H ₂₀ O		192.31	0.9298	343.4
β -Jonon	C ₁₃ H ₂₀ O		192.31	0.9462	337.5
Vitamin A ₁	C ₂₀ H ₃₀ O		286.46	-	-
β -Carotin	C ₄₀ H ₅₆		536.90	1.0000	891.5
Vitamin K ₁	C ₃₁ H ₄₈ O ₂		450.71	0.9670	773.9
Vitamin E	C ₂₈ H ₄₉ O ₂		430.69	0.9580	746.5

Betrachtung läßt sich dieser je nach Moleküllänge unterteilen:

- a) Bei sehr kurzkettigen Verbindungen werden Schichtabstände zwischen 27 und 39 Å erhalten (z.B. mit Geraniol, α - und β -Jonon, Linalool).
- b) Bei mittlerer Kettenlänge (z.B. Isophytol, Farnesylaceton, Phytol) erhält man Schichtabstände von ca. 33-44 Å.
- c) Phytolderivate mit zusätzlichem Ringsystem (Vitamin K₁ und Vitamin E) liefern d-Werte von 41-47 Å.

Mit der durch die Schichtaufweitung bedingten Volumenzunahme bei der Intercalation und dem Molekylvolumen der Intercalatomoleküle kann wieder der Maximalgehalt an Intercalatomolekülen pro Formeleinheit abgeschätzt werden. Diese Z-Werte sind in Tabelle 57 aufgelistet. Bei der Abschätzung werden mögliche Hohlraumvolumina nicht mitberücksichtigt.

Trotzdem lassen sich danach alle Komplexe wieder in drei, allerdings andere Gruppen unterteilen. In der ersten ist die Zahl der Moleküle pro Formeleinheit deutlich unter 1. Von einer Ausnahme abgesehen liegen sie zwischen ca. 0.7 und 0.85. Die aufgenommene Menge der Gastkomponente ist von der Kettenlänge des Kations praktisch unabhängig. Zu dieser Gruppe gehören ausser den bereits besprochenen Komplexen mit Phytol ($Z = 0.87 \pm 0.03$), Dihydrophytol ($Z = 0.83 \pm 0.06$), Vitamin K₁ ($Z = 0.74 \pm 0.04$) und Vitamin E ($Z = 0.79 \pm 0.03$) auch noch Isophytol ($Z = 0.70 \pm 0.04$), Dihydroisophytol ($Z = 0.73 \pm 0.04$), Farnesylaceton ($Z = 0.83 \pm 0.05$), Perhydrofarnesol ($Z = 0.72 \pm 0.08$) und β -Carotin ($Z = 0.50 \pm 0.03$). An der Grenze zur zweiten Gruppe und deshalb unsicher einzuordnen liegen Nerolidol ($Z = 0.81 \pm 0.09$) und Farnesol ($Z = 0.80 \pm 0.16$). Von der gebundenen Menge her macht nur das β -Carotin mit $Z \sim 0.5$ eine Ausnahme. Zur zweiten Gruppe könnte man bereits das Farnesol zählen. Sicher gehören zu dieser Gruppe das Hexahydronerolidol, das Linalool, Geranylaceton, α - und β -Jonon. In dieser Gruppe

hängt die Zahl der aufgenommenen Moleküle pro Formeleinheit stark von der Alkylkettenlänge des Kations ab. Z ist in der Regel umso größer, je länger die Alkylkettenlänge ist. Mit $n_C = 22$ liegt im Falle der Jonone eine leichte Ausnahme vor. Dort ist der Z-Wert wieder etwas kleiner als mit $n_C = 20$.

In der dritten Gruppe ist Z unabhängig vom Kation immer größer als 1. Die Menge steigt mit steigender Kationenlänge um maximal 30 % an. Zu dieser Gruppe gehören Geraniol, Nerol und Citronellol.

Das einzig sichere Unterscheidungsmerkmal zwischen diesen drei Gruppen liegt in der mittleren C-Atomzahl der durchgehenden C-Atomkette. Die Moleküle der dritten Gruppe enthalten 8 C-Atome und eine primäre alkoholische Gruppe. In den Molekülen der ersten Gruppe sind mit Ausnahme des Ferhydrofarnesols mindestens 14 C-Atome in der durchgehenden C-Atomkette. Die Verbindungen der zweiten Gruppe sind in dieser Hinsicht weniger einheitlich.

Beim Vergleich der d-Werte fällt auf, daß die Beidellitkomplexe von Isophytol und Farnesylaceton über den gesamten Bereich der untersuchten Kationenkettenlängen sehr ähnlich sind ($\Delta \bar{d} = \bar{d}_{\text{Farnesylaceton}} - \bar{d}_{\text{Isophytol}} = 0.01 \text{ \AA}$).

Eine gewisse Ähnlichkeit besteht auch im Gang der Schichtabstände bei den Komplexen mit Dihydrophytol und mit Ferhydrofarnesol. In beiden Fällen ist der Schichtabstand für $n_C = 8$ bis $n_C = 12$ konstant. Er steigt dann bis $n_C = 18$ weitgehend parallel an. Bei $n_C = 22$ wird der Schichtabstand offensichtlich überwiegend vom Kation bestimmt.

Ein wichtiger Punkt, der in diesen Verbindungen angeschnitten werden kann, ist der Einfluß der Konfiguration. Bei der vollständigen Hydrierung des Farnesols werden 2 optisch aktive C-Atomzentren erzeugt, so daß hier ein starkes Isomerengemisch vorliegen sollte. Ein Vergleich der Schichtabstände der entsprechenden Beidellitkomplexe läßt für $n_C = 12$ bis

Tab. 57: Intercalatgehalt Z pro Formeleinheit bei den
und verwandten Verbindungen

n-Alkyl- ammonium- Schicht silicat		Gehalt an Intercalatsmolekülen (Z) pro Formeleinheit bei								
mit n_C		Phytol	Dihydro- phytol	Farnesol	Perhydro- farnesol	Geraniol	Nerol	Citronel- lol	Isophytol	Dihydro- isophytol
Montmo- rillonit	12	0.94	0.88	0.77	0.70	1.23	1.18	1.17	-	-
	14	0.88	0.87	0.88	0.70	1.15	1.13	1.19	-	-
	16	0.83	0.78	0.88	0.62	1.04	1.11	1.10	-	-
	18	0.83	0.81	0.89	0.61	1.35	1.33	1.29	-	-
	20	0.92	0.88	1.14	-	1.57	1.61	1.52	-	-
	22	0.87	0.83	1.16	-	1.61	1.58	1.55	-	-
Beidellit	8	0.92	0.88	0.66	0.71	1.13	1.00	1.07	0.72	0.72
	10	0.84	0.85	0.66	0.65	1.14	0.98	1.06	0.66	0.66
	12	0.86	0.82	0.66	0.62	1.18	1.02	1.03	0.64	0.77
	14	0.89	0.85	0.80	0.79	1.17	1.11	1.12	0.70	0.79
	16	0.87	0.83	0.77	0.69	1.16	1.07	1.09	0.72	0.72
	18	0.88	0.84	0.79	0.70	1.20	1.16	1.14	0.70	0.73
	20	0.91	0.89	1.05	-	1.30	1.34	1.27	0.77	0.77
	22	0.83	0.70	1.02	0.85	1.24	1.22	1.15	0.72	0.71
	24	0.84	-	-	-	-	-	-	0.71	0.70
Batavit	10	0.79	0.77	0.64	0.57	0.97	0.91	0.96	0.53	0.54
Vermiculit	10	0.80	0.76	0.62	0.48	0.96	0.87	1.00	0.53	0.51
		0.88	0.16	0.50	0.27	1.04	0.45	-	-	-

Silicatkomplexen von Phytol, Phytolanalogen

folgenden Intercalaten

Nerolidol	Hexahydro- nerolidol	Linalool	Farnesyl- aceton	Geranyl- aceton	α -Jonon	β -Jonon	Vitamin A ₁	β -Carotin	Vitamin K ₁	Vitamin E
0.83	-	1.19	-	-	1.19	1.05	-	-	0.81	0.90
0.84	-	1.11	-	-	1.11	1.07	-	0.52	0.74	0.87
0.90	-	1.35	-	-	1.35	1.15	-	-	0.69	0.86
0.94	-	1.32	-	-	1.32	1.19	-	-	0.70	0.95
-	-	1.54	-	-	1.54	1.34	-	0.58	0.76	0.76
-	-	1.58	-	-	1.58	1.41	-	-	0.73	0.74
0.77	0.70	0.78	0.82	0.85	0.78	0.82	-	-	0.80	0.82
0.71	0.81	0.94	0.74	0.90	0.94	0.87	-	-	0.78	0.82
0.71	0.82	0.96	0.76	0.90	0.96	0.93	-	-	0.72	0.79
0.87	0.81	1.11	0.86	1.02	1.11	0.94	-	0.47	0.73	0.78
0.82	0.78	1.13	0.82	1.03	1.13	1.01	-	0.49	0.70	0.74
0.81	0.85	1.15	0.83	1.03	1.15	1.04	-	0.48	0.72	0.78
0.97	0.84	1.32	0.90	1.08	1.32	1.15	-	0.54	0.76	0.80
0.80	0.91	1.16	0.86	1.07	1.16	1.09	-	-	0.71	0.75
-	0.95	-	0.84	1.13	-	-	-	-	-	-
0.64	0.61	0.80	0.54	0.63	0.80	-	-	-	-	-
0.62	0.62	0.88	0.56	0.62	0.88	0.76	-	-	-	-
0.65	-	0.35	-	-	0.35	0.28	-	-	-	-

$n_C = 22$ keine großen Unterschiede erkennen. Offensichtlich wird hier der Konfigurationseinfluß durch die langen Kationketten überdeckt. Für $n_C = 8$ und $n_C = 10$ treten aber größere Unterschiede auf; erwartungsgemäß liefert die dreifach ungesättigte Verbindung jeweils den kleineren Schichtabstand. In einer gewissen Weise gelten die gleichen Überlegungen auch für einen Vergleich der Phytol- und Dihydrophytolkomplexe. Hier sind über den ganzen Bereich hinweg keine signifikanten Unterschiede zu erkennen, die mit der Erzeugung eines dritten Asymmetriezentrums bei der Hydrierung zusammenhängen könnten.

In den Komplexen mit den isomeren Verbindungen Geraniol und Nerol kommt bei n-Alkylammonium-Beidellit mit $n_C = 8$ bis 12 ein Unterschied heraus. Geraniol liefert durchwegs um 1.4 Å bis 1.8 Å größere Schichtabstände. Erwartungsgemäß hat die cis/cis-Verbindung jeweils den kleineren Schichtabstand. Die mit Citronellol nur einfach cis-ungesättigten Komplexe liefern weitgehend (von einer Ausnahme abgesehen) die gleichen d-Werte wie das trans/trans-ungesättigte Geraniol.

Die bisher besprochenen Zusammenhänge treten nur bei den Beidellitkomplexen deutlich hervor. Das Verhalten der Montmorillonitkomplexe ist weniger regelmäßig, was auf einen stark stabilisierenden Einfluß der Kationen hinweist, die in Beidellit in größerer Zahl vertreten sind. Bei zu hoher Kationendichte, wie sie in den Vermiculiten auftritt, können dagegen bereits wieder sterische Störungen auftreten. In den meisten Fällen findet man zwar höhere Schichtabstände, aber einen geringeren Intercalatgehalt. Mit Tetradecylammonium-Vermiculit wird häufig überhaupt keine Komplexbildung mehr erreicht. In einigen Fällen werden aber auch sehr niedrige Schichtabstände festgestellt (27-30 Å), erheblich niedrigere als mit Tetradecylammonium-Montmorillonit oder -Beidellit. Es könnte sich hier um Tetradecylammonium-Monolayerschichten handeln mit den Gastkomponenten in den Hohlräumen.

β -Carotin stellt einen Sonderfall dar, da hier die beiden endständigen Cyclohexenringe mit der Silicatschicht in Wechselwirkung treten müssen. In diesen Fällen dürfte eine β -Carotin-Monoschicht vorliegen.

5. Versuche zur Komplexbildung von Chlorophyll mit n-Alkylammonium-Schichtsilicaten

Chlorophyllkomplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten könnten wie die Lecithinkomplexe als Membranmodell herangezogen werden, hier für die Photosynthesemembran. Es war allerdings fraglich, ob Chlorophyll überhaupt in den Schichtzwischenraum aufgenommen wird und ob es unzersetzt eingebaut wird.

Es ist bekannt, daß das alljährlich in riesigen Mengen erzeugte Chlorophyll nach Laubfall durch die Chlorophyllase relativ rasch abgebaut wird in Porphyrin und Phytol. Trotzdem muß man diskutieren, ob intercalationsfähige Tonminerale wie Montmorillonit nicht auch einen Teil des Chlorophylls in Form eines Intercalationskomplexes binden können (306, 307). Die Wechselwirkungen sollten aber auf die äußere Oberfläche beschränkt bleiben, wenn die Zwischenschichtkationen anorganischer Natur sind. Die Situation sollte anders sein, wenn organische Zwischenschichtkationen im Montmorillonit gebunden sind (z.B. n-Alkylammoniumkationen). Solche organischen Zwischenschichtkationen könnten in der Natur einerseits durch Fäulnisprozesse von Proteinen entstehen (biogene Amine). Andererseits können längerkettige Amine bzw. Ammoniumkationen über reduktive Prozesse aus Fettsäureamiden gebildet werden.

Um die Wechselwirkungen solcher organophiler Schichtsilicate mit Chlorophyll zu untersuchen, wurde versucht, n-Alkylammonium-Montmorillonit und -Beidellit mit Chlorophyll zur Komplexbildung umzusetzen. Chlorophyll wurde dabei als ethrische Lösung oder als Lösung in Cyclohexan eingesetzt. Es wurde weiterhin versucht, Chlorophyll als Mischung mit Lipiden (Glycerinmonooleat und -dioleat, sowie Eilecithin) einzulagern. Die Darstellung der Intercalationskomplexe ist auf S. 64 genauer beschrieben.

Für die Versuche wurde käufliches Chlorophyll (Fa. Roth; pastös, nicht gekupfert) eingesetzt. Dieses Präparat ist

leider eine komplizierte Mischung aus Chlorophyll a und Chlorophyll b mit verschiedenen Chlorophyllabbauprodukten sowie anderen Photosynthesepigmenten. Die vorliegenden Untersuchungen stellen daher einen orientierenden Versuch dar, der jedoch durch die Komplexität den möglichen Vorgängen in der Natur ähneln könnte.

Die Analyse des Gemisches erfolgte mit Hilfe von HPLC und UV-Spektroskopie. Danach waren Chlorophyll a und b nur in Anteilen von ca. 10-20 % vertreten neben Phäophytinen und Xanthophyllen, insbesondere Lutein und Carotine (179).

Für 100 mg n-Alkylammonium-Schichtsilicat wurden 115 mg, 225 mg, 325 mg und 450 mg Chlorophyllpaste angeboten. Als Lösungsmittel wurde hauptsächlich Cyclohexan verwendet, weil dies einerseits nicht zu flüchtig ist, andererseits aber wegen seines unpolaren Charakters in reiner Form nicht in den Schichtzwischenraum von n-Alkylammonium-Silicaten aufgenommen wird.

5.1. Ergebnisse mit "Chlorophyll-Komplexen" von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten

Wie erwartet sind die röntgenographischen Meßergebnisse mit n-Alkylammonium-Beidelliten besser auswertbar als die mit n-Alkylammonium-Montmorilloniten. Bei den Montmorillonitkomplexen werden maximal zwei (001)-Interferenzen registriert, die zudem relativ breit sind. Bei den Beidellitkomplexen erhält man bis zu vier, relativ scharfe Reflexe mit guter Integralität.

Die Güte der Meßergebnisse ist ausserdem abhängig von der angebotenen Menge an Chlorophyllpaste und - auch bei Lichtausschluß - von der Zeit, die zur Intercalation benötigt wird.

Eine Reaktionszeit von ca. 14 Tagen hat sich als besonders günstig erwiesen. Kürzere Reaktionszeiten ergeben niedrigere Schichtabstände; die Fehlergrenzen sind dabei höher, weil weniger Reflexe auswertbar sind und diese zudem meist breiter sind. Bei längeren Reaktionszeiten werden die Reflexe zunächst nichtintegral; zum Teil ist eine Entmischung in zwei Phasen angedeutet, wobei jeweils nur noch der (001)-Reflex registriert werden kann. Nach sehr langer Zeit (mehrere Wochen) können die Röntgendiagramme überhaupt nicht mehr ausgewertet werden.

Offensichtlich ist zur Intercalation und Orientierung im Schichtzwischenraum ein bestimmter Mindestzeitraum nötig. Bei Überschußangebot und längerer Einwirkungsdauer scheint neben einer Entmischung auch eine chemische Veränderung der intercalierten Photosynthesepigmente stattzufinden. Die Röntgendiagramme sind dann nicht mehr vernünftig auszuwerten.

In Tabelle 58 sind die Schichtabstände der "Chlorophyll-Komplexe" zusammengefaßt, und zwar jeweils die bei der optimalen Reaktionszeit von ca. 14 Tagen erhaltenen Werte bei den vier verschiedenen Angeboten. In Spalte 1 sind das verwendete Schichtsilicat (Montmorillonit oder Beidellit) angegeben mit der C-Atomzahl der jeweils enthaltenen n-Alkylammoniumkationen (n_C). Die Spalten 2-5 geben dann die d-Werte wieder, die mit den Angeboten von 115 mg, 225 mg, 325 mg und 450 mg Chlorophyllpaste pro 100 mg Schichtsilicat erhalten wurden. In Klammern ist dabei die Anzahl von (001)-Reflexen angegeben. Wurden mehr als eine Interferenz registriert, so sind die Schichtabstände mit Standardabweichungen angegeben (Hinweis auf die Integralität der Reflexe). In der letzten Reihe sind schließlich die entsprechenden Versuche mit Dihydrophytylammonium-Beidellit aufgeführt.

Aus den Standardabweichungen und der Anzahl auswertbarer (001)-Interferenzen ist ersichtlich, daß die Präparate mit 325 mg Chlorophyllpaste pro 100 mg Beidellit die beste

Tab. 58: Schichtabstände der "Chlorophyllkomplexe" bei unterschiedlichem Angebot von Chlorophyllpaste

n-Alkylammonium-Schichtsilicat		n_C	Schichtabstände d (Å) bei einem Angebot an Chlorophyllpaste von						
			115 mg	225 mg	325 mg	450 mg			
Montmorillonit	12		39.6	- (1)	43.4	- (1)	48.2 ± 0.3(2)	48.3	- (1)
	14		37.1	- (1)	42.3	- (1)	47.8	- (1)	40.2
	16		38.4	- (1)	42.5	- (1)	44.6	- (1)	41.7
	18		42.5 ± 0.8(2)		45.8	- (1)	47.3 ± 1.2(2)	43.7	- (1)
Beidellit	8		39.9 ± 0.5(2)		43.3 ± 0.4(3)		44.9 ± 0.2(3)	40.5	- (1)
	10		38.8 ± 0.4(2)		42.0 ± 0.6(3)		41.9 ± 0.2(3)	41.5	- (1)
	12		39.3 ± 0.7(3)		40.6 ± 1.0(3)		41.8 ± 0.4(3)	47.7 ± 0.4(2)	
	14		41.8 ± 0.6(4)		43.1 ± 1.1(3)		43.1 ± 0.3(3)	44.7 ± 0.3(2)	
	16		43.2 ± 0.3(2)		46.8 ± 0.3(2)		47.3 ± 0.2(3)	51.7 ± 0.9(2)	
	18		40.3 ± 1.2(3)		52.0	- (1)	38.0 ± 0.1(3)	46.0	- (1)
					39.4	- (1)		64.7 ± 0.4(2)	
	20		42.5 ± 0.4(3)		54.2	- (1)	40.3 ± 0.2(3)	60.1	- (1)
					42.5	- (1)		41.4 ± 0.4(2)	
	22		45.5 ± 0.7(2)		48.8	- (1)	42.2 ± 0.2(3)	42.5 ± 0.6(3)	
					44.0 ± 0.9(2)				
Dihydrophytylammonium-Beidellit			40.2 ± 0.3(3)		41.3 ± 0.6(3)		42.5 ± 0.5(3)	52.6	- (1)
								38.4	- (1)

Homogenität aufweisen. Aus diesem Grund und wegen der prinzipiellen experimentellen Unsicherheiten sollen daher nur diese d-Werte näher diskutiert werden. Bei diesem Angebot traten auch keine zwei Phasen auf. Solche wurden dagegen häufiger bei Angeboten von 225 mg bzw. 450 mg beobachtet. Bei dem höchsten Angebot ist eine selektive Adsorption einzelner Komponenten besonders wahrscheinlich.

Die Tabelle zeigt für Octylammonium-Beidellit ($n_C = 8$) einen relativ hohen Schichtabstand von 44.9 Å; mit Decyl- und Dodecylammonium-Beidellit ($n_C = 10, 12$) werden niedrigere Werte von 41.8–41.9 Å erhalten. Mit längeren Kationen steigt der Schichtabstand dann zunächst an, um mit Hexadecylammonium-Kationen ($n_C = 16$) das Maximum von 47.3 Å zu erreichen. Mit $n_C = 18$ erhält man dann den niedrigsten Schichtabstand (38.0 Å). Noch längere Kationen ($n_C = 20$ und 22) bewirken schließlich wieder eine Erhöhung der d-Werte. Die Situation ist ähnlich kompliziert wie bei den Alkanolkomplexen von Dihydrophytylammonium-Beidellit, mit diesen aber nicht direkt vergleichbar.

Einen Vergleich anstellen kann man allerdings zwischen dem Dihydrophytolkomplex und dem Chlorophyllkomplex von Dihydrophytylammonium-Beidellit. Der Chlorophyllkomplex weist mit 42.5 Å einen um 3.9 Å höheren Schichtabstand auf als der Dihydrophytolkomplex. Die Differenz kann leicht auf die Höhe flachliegender Porphyrinringe zurückgeführt werden.

Die Chlorophyllkomplexe der n-Alkylammonium-Beidellite sollten dagegen mit den entsprechenden Phytol- und Vitamin K_1 -Komplexen in Zusammenhang zu bringen sein. In Tabelle 59 sind die Schichtabstände einander gegenübergestellt.

Im Gegensatz zu den Chlorophyllkomplexen steigt aber mit Phytol und Vitamin K_1 der Schichtabstand bei zunehmendem n_C an. Die Schichtabstände mit weniger Chlorophyllgehalt (115 mg; vgl. Tab. 58) ändern sich weniger unregelmäßig mit steigendem n_C ; sie sind aber meist niedriger als die Schichtabstände der Vitamin K_1 -Komplexe, z.T. sogar niedri-

ger als die entsprechenden Phytolkomplexe, so daß auch dieser Vergleich keine Systematik erkennen läßt. Es werden offensichtlich abhängig vom Längenverhältnis zwischen Kation und Intercalat unterschiedliche Strukturen gebildet.

Tab. 59: Vergleich der Schichtabstände der "Chlorophyllkomplexe" (325 mg/100 mg Silicat) mit den Schichtabständen der entsprechenden Phytol- und Vitamin K₁-komplexe der n-Alkylammonium-Beidellite

n _C	Schichtabstand d (Å) bei Intercalation von		
	Chlorophyll	Phytol	Vitamin K ₁
8	44.9	36.6	41.7
10	41.9	37.2	42.2
12	41.8	38.1	41.0
14	43.1	39.8	41.9
16	47.3	41.5	43.1
18	38.0	42.5	44.5
20	40.3	44.0	46.6
22	42.2	44.2	46.9

Aus den Röntgendaten von Chlorophyll (308-311) ergeben sich für den Flächenbedarf pro Moleküle Werte von 76-77 Å². Untersuchungen an Chlorophyll-Monolayersystemen auf Wasser (312) weisen auf typische expandierte Filme hin mit einem Flächenbedarf von 80-130 Å².

Man könnte auch bei den vorliegenden "Chlorophyllkomplexen" wieder Überlegungen zur Raumerfüllung und zum Flächenbedarf anstellen. Da jedoch neben den Chlorophyllen sicher erhebliche Mengen von Phäophytinen und Lutein gebunden werden, wären solche Berechnungen wenig aussagekräftig.

Die Präparate von Dodecyl- und Hexadecylammonium-Beidellit (325 mg Angebot) wurden auch in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 107 dargestellt.

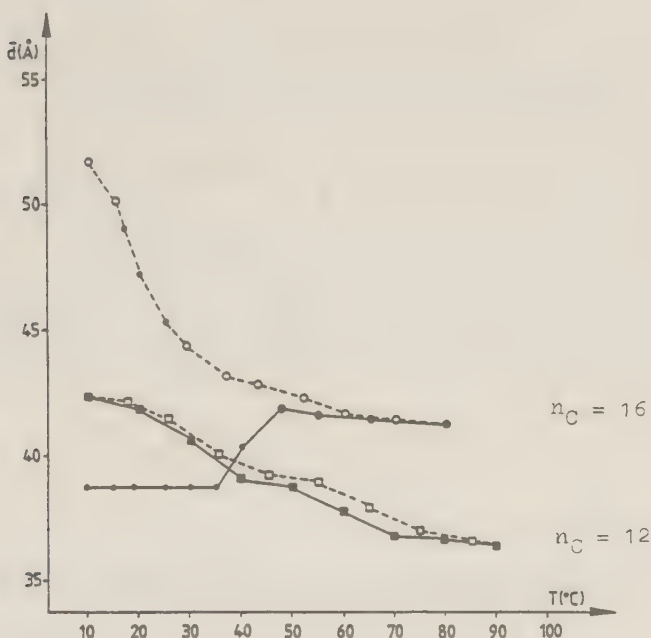


Abb. 107: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der "Chlorophyllkomplexe" von Dodecyl- und Hexadecylammonium-Beidellit.

Die Schichtabstände nehmen mit steigender Temperatur ab; es kann aber nicht von einer typischen β/α -Umwandlung gesprochen werden.

Ob bei Dodecylammonium-Beidellit die Abstandsänderung in Stufen erfolgt oder annähernd linear ist, läßt sich wegen der relativ großen Standardabweichung der Meßpunkte bei 30 °C, 40 °C und 60 °C nicht entscheiden. Deutet man die Punkte mit der jeweils größeren Standardabweichung als

Überlagerung von zwei unabhängigen (001)-Folgen, müßte man einen stufenweisen Abbau mit insgesamt drei Stufen bei ca. 42.0 Å, 38.9 Å und 36.7 Å diskutieren.

Die Ergebnisse mit Hexadecylammonium-Beidellit zeigen beim Aufheizen zunächst kleinere Schichtabstände. Bei ca. 40 bis 45 °C steigt der Schichtabstand an auf ungefähr 42 Å. Beim Abkühlen wird nicht mehr der ursprüngliche Wert beobachtet; der Schichtabstand steigt nun stärker an und man könnte eine verschmierte β/α -Umwandlung diskutieren.

Die höchsten Schichtabstände treten zwischen 0 °C und 10 °C auf und deuten mit ca. 42.2 Å ($n_C = 12$) und 51.9 Å ($n_C = 16$) auf senkrecht stehende Kationbilayeranordnungen hin. Die niedrigsten Schichtabstände bei 90 °C betragen 36.3 Å und 41.2 Å. Bei all-anti-Konformation und Bilayeranordnung müßten die Kationketten hier stark zur Silicatschicht geneigt sein (ca. 29°).

5.2. Intercalationsversuche von Lipid-Chlorophyll-Mischungen

a) Intercalation von Äquimolaren Mischungen von Chlorophyll mit Glycerinmonooleat und Glycerindioleat

In Tabelle 60 sind die Schichtabstände bei Intercalation der Reinkomponenten (Glycerindioleat, Glycerinmonooleat und "Chlorophyllpaste") denen bei Intercalation einer äquimolaren Chlorophyll/Oleat-Mischung gegenübergestellt.

Für $n_C = 16$ liegen die Schichtabstände der Mischintercalationskomplexe immer zwischen den Schichtabständen der einfachen Komplexe, ebenso für die Montmorillonitkomplexe mit $n_C = 18$. Die Oleatkomplexe haben dabei die niedrigsten

d-Werte. Bei dem entsprechenden Chlorophyll-Beidellitkomplex wurde mit $n_C = 18$ ein besonders niedriger d-Wert festgestellt. Daher sind hier die Schichtabstände mit den Oleaten höher; die Intercalation der Mischung Oleat/Chlorophyll liefert hier die höchsten d-Werte.

Tab. 60: Schichtabstände bei Intercalation von Chlorophyll/Oleat-Mischungen im Vergleich zu den Schichtabständen der einfachen Komplexe mit nur einer Intercalationskomponente

a) Mischungen Chlorophyll/Glycerinmonooleat

n-Alkylammonium-Schichtsilicat mit n_C		d-Werte (Å) bei Intercalation von		
		Oleat	Chlorophyll	Mischung
Montmorillonit	16	41.7	44.6	43.7
	18	42.6	47.3	44.0
Beidellit	16	43.6	47.3	46.8
	18	47.6	38.0	50.1

b) Mischungen Chlorophyll/Glycerindioleat

n-Alkylammonium-Schichtsilicat mit n_C		d-Werte (Å) bei Intercalation von		
		Oleat	Chlorophyll	Mischung
Montmorillonit	16	39.8	44.6	41.7
	18	40.6	47.3	42.3
Beidellit	16	42.8	47.3	46.4
	18	44.4	38.0	48.6

Die unterschiedlichen Schichtabstände deuten in allen Fällen darauf hin, daß bei der Intercalation der Mischungen beide Komponenten reagieren und nicht eine der beiden selektiv aufgenommen wird. Auch die Röntgenreflexe weisen auf eine Intercalation der Mischung hin. Während mit Chlorophyll

relativ breite Interferenzen festgestellt werden, erhält man mit Oleaten vergleichsweise scharfe Reflexe. Die Röntgendiagramme der Mischintercalationskomplexe liefern ebenfalls scharfe Interferenzen, deren Maxima und Interferenzen zwischen denen mit den reinen Komponenten liegen (Abb. 108).

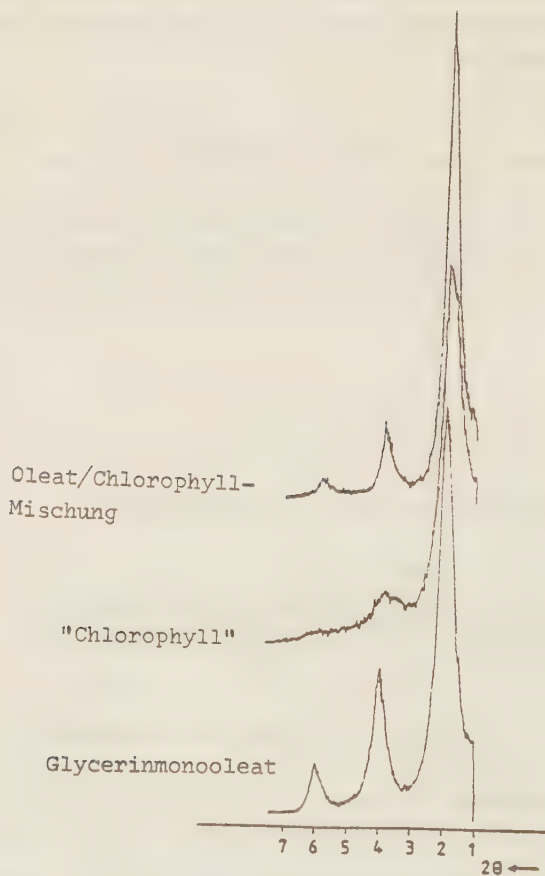


Abb. 108: Diffraktometerdiagramm der Intercalationskomplexe von Hexadecylammonium-Beidellit mit "Chlorophyll-paste", Glycerinmonooleat und mit der Oleat/Chlorophyll-Mischung.

Mit Hexadecylammonium-Beidellit wurden die Reinkomplexe mit Chlorophyll und Glycerinmonooleat, sowie die Mischintercalationsverbindung in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die jeweiligen Änderungen der Schichtabstände mit der Temperatur sind in Abb. 109 dargestellt.

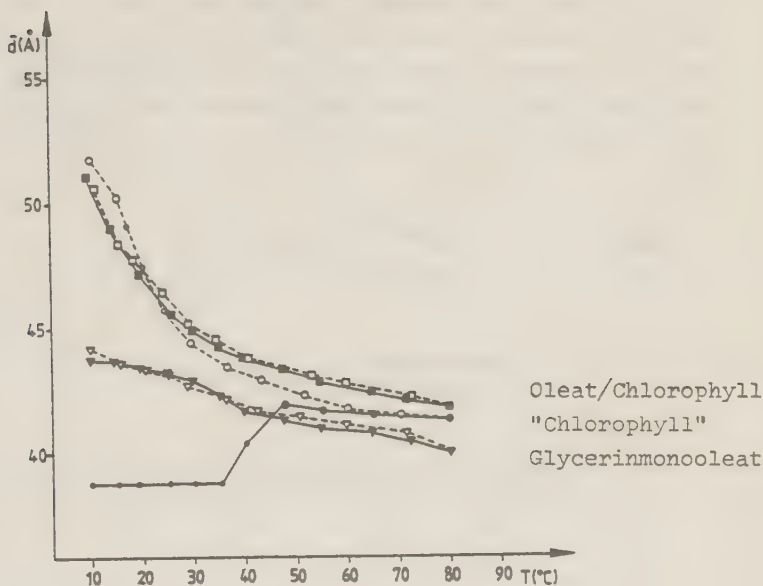


Abb. 109: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der Hexadecylammonium-Beidellitkomplexe mit "Chlorophyll", Glycerinmonooleat und mit der Oleat/Chlorophyll-Mischung.

Die Schichtabstände der Mischverbindung liegen bei niedrigen Temperaturen zwischen denen der Reinverbindungen; bei hohen Temperaturen zeigt die Mischung höhere Abstände. Insgesamt ähnelt die Schichtabstandsabnahme mit steigender Temperatur

im Mischkomplex der Abnahme, die mit Chlorophyll festgestellt wurde. Mit Glycerinmonooleat ist die Veränderung der d-Werte mit der Temperatur weniger ausgeprägt.

Im Vergleich dazu zeigt die Intercalation von Oleat/Stearat-Mischungen wesentlich schlechtere Röntgeninterferenzen. Während die reinen Oleat- und Stearatkomplexe mehrere, ziemlich scharfe und integrale (001)-Interferenzen liefern, kann bei der Mischintercalation nur noch eine verbreiterte (001)-Interferenz beobachtet werden. Die d-Werte der Mischkomplexe liegen allerdings wieder zwischen denen der reinen Komplexe. Dies gilt sowohl für niedrige als auch für hohe Temperaturen (Abb. 110 und 111).

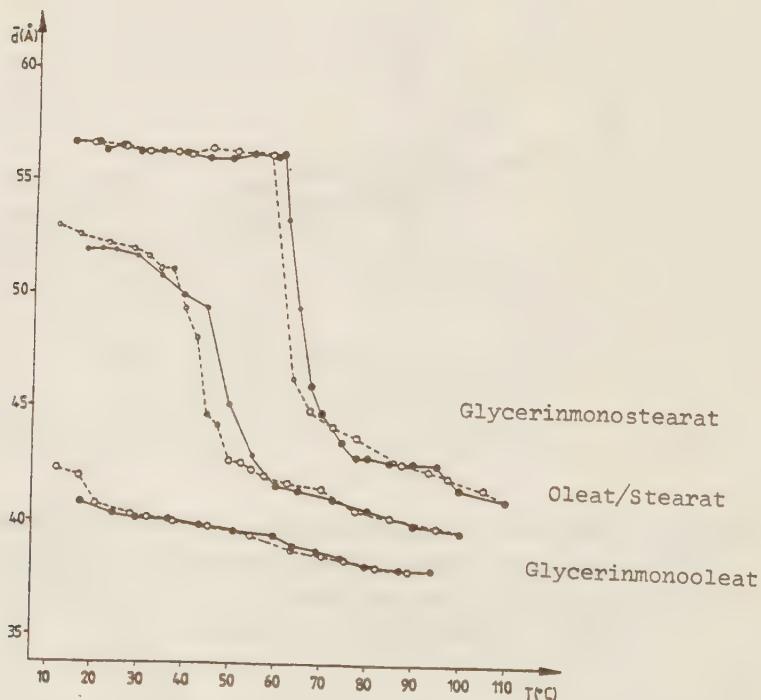


Abb. 110: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Octadecylammonium-Beidellit mit Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat und mit der Oleat/Stearat-Mischung.

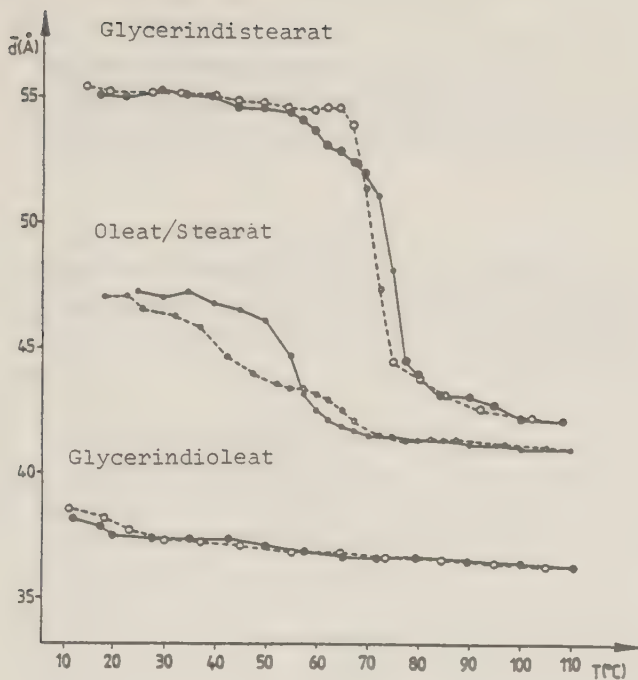


Abb. 111: Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Octadecylammonium-Beidellit mit Glycerindistearat, Glycerindioleat und mit der Oleat/Stearat-Mischung.

b) Intercalation einer äquimolaren Mischung von Chlorophyll mit Eilecithin

In Tabelle 61 sind die Schichtabstände der Mischintercalationskomplexe aus Chlorophyll und Eilecithin mit den Schichtabständen der entsprechenden reinen Komplexe verglichen.

Tab. 61: Schichtabstände der Chlorophyll/Eilecithin-Mischkomplexe im Vergleich zu den Schichtabständen der entsprechenden einfachen Eilecithin- und Chlorophyllkomplexe.

n-Alkyl- ammonium- Schicht- silicat	n_C	d-Werte ($\text{\AA}$) unter Verwendung folgender Gastkomponenten		
		nur Eilecithin	nur Chlorophyll	äquimolare Mischung
Montmorillonit	12	70.0 ± 0.3	48.2 ± 0.3	55.3 ± 0.2
	14	69.7 ± 0.3	47.8 -	55.5 ± 0.2
	16	69.9 ± 0.6	44.6 -	55.8 ± 0.3
	18	70.2 ± 0.4	47.3 ± 1.2	55.7 ± 0.2
	22	73.4 ± 0.3	-	61.9 ± 0.3 ($55.0 \pm -$)
Beidellit	12	65.6 ± 0.6	41.8 ± 0.4	59.4 ± 0.4
	14	68.0 ± 0.4	43.1 ± 0.3	64.2 ± 0.2
	16	68.4 ± 0.5	47.3 ± 0.2	65.6 ± 0.5
	18	70.5 ± 0.3	38.0 ± 0.1	68.9 ± 0.2

Wie bei den Oleaten liegen die Schichtabstände bei Intercalation der Mischung zwischen den Schichtabständen mit Eilecithin und denen mit Chlorophyll. Auffallend sind die sehr ähnlichen d-Werte der Mischkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten von 55-56 $\text{\AA}$. Nur bei $n_C = 22$ wird

ein höherer Schichtabstand von $51.9 \text{ \AA}$ festgestellt. Der $55 \text{ \AA}$ -Abstand kann hier nur noch anhand des (001)-Reflexes als zweite Phase registriert werden.

Bei den Beidelliten steigen die Schichtabstände der Mischintercalationskomplexe mit zunehmendem n_C an. Sie sind durchwegs höher als bei den entsprechenden Montmorillonitkomplexen und sind eher mit den d-Werten der Eilecithinkomplexe vergleichbar.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß nach mehrmonatiger Alterung der Präparate die Röntgenreflexe der Montmorillonit-Mischkomplexe sehr stark verbreitert und nichtintegral erscheinen. Mit Beidellit werden die Interferenzen dagegen schärfer und die Schichtabstände höher; sie sind jetzt mit den d-Werten der reinen Eilecithinkomplexe unmittelbar vergleichbar. Dies kann erneut als Hinweis auf eine chemische Zersetzung von Chlorophyll bzw. anderer Photosynthesepigmente im Schichtzwischenraum gewertet werden. Hinweise auf eine mikrobiologische Zersetzung der Präparate während der Lagerung wurden nicht gefunden.

Bei der niedrigeren Schichtladung des Montmorillonit reicht die angebotene Menge Eilecithin (90 % der Aufnahmekapazität) nicht aus zur Bildung geordneter Strukturen im Schichtzwischenraum. Daher werden in diesem Fall nichtintegrale, schlecht auswertbare (001)-Interferenzen registriert. Die höhere Kationenkonzentration des Beidellits bewirkt dagegen offensichtlich eine regelmäßige Anordnung der Lecithinmoleküle im Schichtzwischenraum, trotz des eingesetzten Eilecithin-Unterschusses.

Zum Vergleich wurden entsprechende Experimente mit Phytol und Eilecithin durchgeführt. Die experimentellen Schichtabstände der Reinkomplexe und der Mischkomplexe sind wieder einander gegenübergestellt (Tab. 62).

Tab. 62: Schichtabstände der Phytol/Eilecithin-Mischkomplexe
im Vergleich zu den Schichtabständen der einfachen
Phytol- und Eilecithinkomplexe

n-Alkyl- ammonium- Beidellit mit $n_C =$	d-Werte ($\text{\AA}$) unter Verwendung folgender Gastkomponenten		
	nur Phytol	nur Eilecithin	äquimolare Mischung
12	38.1 ± 0.2	65.6 ± 0.6	56.3 ± 0.3
14	39.8 ± 0.3	68.0 ± 0.4	56.3 ± 0.3
16	41.5 ± 0.6	68.4 ± 0.5	56.4 ± 0.3
18	42.5 ± 0.4	70.5 ± 0.3	56.4 ± 0.2

Die Gleichheit der d-Werte der Mischkomplexe ist hier noch deutlicher als bei Chlorophyll/Eilecithin. Selbst mit der höheren Schichtladung des Beidellits wird ein konstanter Schichtabstand von 56.3-56.4 $\text{\AA}$ festgestellt. Die Kettenlänge des Kations scheint auf den d-Wert keinen Einfluß zu nehmen - im Gegensatz zu den entsprechenden reinen Phytol- bzw. Eilecithinkomplexen. Der Schichtabstand könnte hier durch übereinanderliegende Phytolhelices und Lecithinmoleküle bestimmt sein.

Bei den Beidellitkomplexen mit Chlorophyll/Eilecithin scheint die Kationkettenlänge dagegen den Schichtabstand mit zu beeinflussen. Der Unterschied könnte in der Zusammensetzung der eingesetzten Chlorophyllpaste begründet sein.

Zur detaillierten Deutung sind hier sicher noch weitere Versuche notwendig. Insbesondere bei Chlorophyll müssen zum Vergleich Komplexe mit den reinen Komponenten hergestellt werden.

Die oben betonte Ähnlichkeit in den Schichtabständen der Mischkomplexe mit Eilecithin und Chlorophyll einerseits und Eilecithin und Phytol andererseits spricht dafür, daß hier grundlegende Erkenntnisse gewonnen werden können. Dabei ist hervorzuheben, daß die Röntgenreflexe dieser Mischkomplexe ungewöhnlich scharf sind und daß zum Teil mühelos mehr als 20 Ordnungen vermessen werden konnten.

F. Anhang

- 1) Tab. 2: Einwaagen zur Herstellung von Dihydrophytyl-ammonium-Vermiculiten (zu S. 53)
- 2) Tab. 4: Für die Komplexbildung mit Glyceriden eingewogene Mengen (zu S. 59)
- 3) Tab. 5: Für die Komplexbildung mit Lecithinen eingewogene Mengen (zu S. 60)
- 4) Tab. 8: Abhängigkeit der Schichtabstände $d\beta_o$, $d\beta_w$, $d\alpha_1$ und $d\alpha_w$ (Å) der Triglyceridkomplexe von der Kettenlänge n , dargestellt durch Geradengleichungen (zu S. 98)
- 5) Tab. 17: Abschätzung der Alkylkettenkonzentration $Z_{\text{Alk/EZ}}$ für β_o und α_w bei den Triglyceridkomplexen von n -Alkylammonium-Beidelliten (zu S. 165)
- 6) Tab. 18: Berechnung der prozentualen Anteile der Hohlräume am Gesamtvolumen der Elementarzellen für β_o und α_w bei den Triglyceridkomplexen von n -Alkylammonium-Beidelliten (zu S. 167).

Tab. 2: Einwaagen zur Herstellung von Dihydrophytylammonium-Vermiculiten

verwendete Vermiculite (Abk.)	Einwaage an Vermiculit (mg)	1. Austauschlösung			2. Austauschlösung		
		angebotene DHP-NH ₃ Cl- Lösung (ml)	= mval DHP-NH ₃ Cl pro 100 g Vermiculit*	Reaktionszeit bei 60 °C (Tage)	angebotene DHP-NH ₃ Cl- Lösung (ml)	= mval DHP-NH ₃ Cl pro 100 g Vermiculit*	Reaktionszeit bei 60 °C (Tage)
V 16	20.7	1.40	458	57	0.70	229	16
V 17	43.5	3.00	467	15	1.50	234	7
V 14	93.2	6.45	467	6	3.20	232	7
V 12	44.0	3.00	461	6	1.50	231	7
V 2	17.4	1.20	464	57	0.60	232	16
V 8	39.0	2.70	467	15	1.35	234	7
V 15	68.5	4.70	464	15	2.35	232	7
V 8	25.6	1.75	461	57	0.90	237	16
V K	80.7	5.55	464	6	2.75	230	7
V A	56.8	3.90	464	57	2.00	237	16

* Zur Berechnung wurde angenommen, daß die eingesetzte Emulsion etwa 20 % Dihydrophytylammoniumchlorid (Mg: 334) enthält. Das Kationenaustauschvermögen wurde pauschal mit 190 mval/100 g eingesetzt.

Tab. 4: Für die Komplexbildung mit Glyceriden eingewogene Mengen: mg Glycerid pro 100 mg n-Alkylammonium-Schichtsilicat

a) Triglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Beidelliten (Aufnahmekapazität pro Formeleinheit: 1.64 : 3 Mol Triglycerid)

Triglycerid	MG	mg Triglycerid pro 100 mg n-Alkylammonium-Beidellit mit									
		$n_C = 8$ (417)*	$n_C = 10$ (429)*	$n_C = 12$ (441)*	$n_C = 14$ (454)*	$n_C = 16$ (466)*	$n_C = 18$ (478)*	$n_C = 20$ (490)*	$n_C = 22$ (503)*	$n_C = 24$ (515)*	
Tricaprin	555	94.6	91.9	89.4	86.9	84.6	82.5	80.5	78.4	76.6	
Trilaurin	639	108.9	105.9	103.0	100.0	97.4	95.0	92.7	90.3	88.2	
Trimyristin	723	123.2	119.8	116.5	113.2	110.3	107.5	104.9	102.1	99.8	
Tripalmitin	807	137.5	133.7	130.0	126.3	123.1	120.0	117.0	114.0	111.4	
Tristearin	891	151.8	147.6	143.6	139.5	135.9	132.5	129.2	125.9	123.0	
Triarachidin	975	166.2	161.5	157.1	152.6	148.7	145.0	141.4	137.8	134.5	
Tribehenin	1059	180.5	175.4	170.7	165.8	161.5	157.4	153.6	149.6	146.1	

* In Klammern sind die Molekulargewichte der jeweiligen n-Alkylammonium-Beidellite angegeben.

b) Triglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten
(Aufnahmekapazität pro Formeleinheit: 1.75 : 3 Mol Triglycerid)

Triglycerid	MG	mg Triglycerid pro 100 mg n-Alkylammonium-Montmorillonit mit							
		$n_C = 10$ (414)*	$n_C = 12$ (423)*	$n_C = 14$ (432)*	$n_C = 16$ (441)*	$n_C = 18$ (451)*	$n_C = 22$ (469)*		
Tricaprin	555	101.7	99.5	97.4	95.4	-	-		
Trilaurin	639	117.0	114.6	112.2	109.9	107.4	103.3		
Trimyristin	723	132.4	129.6	126.9	124.3	121.6	116.9		
Tripalmitin	807	147.8	144.7	141.7	138.8	135.7	130.5		
Tristearin	891	163.2	159.7	156.4	153.2	149.8	144.1		

* In Klammern sind die Molekulargewichte der jeweiligen
n-Alkylammonium-Montmorillonite angegeben.

c) Diglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorilloniten
(Aufnahmekapazität pro Formeleinheit: 1,75 : 2 Mol Diglycerid)

Diglycerid	MG	mg Diglycerid pro 100 mg n-Alkylammonium-Montmorillonit mit					
		$n_C = 10$	$n_C = 12$	$n_C = 14$	$n_C = 16$	$n_C = 18$	$n_C = 22$
Dimyristin	513	141.0	138.0	135.1	132.3	129.4	124.4
Dipalmitin	569	156.3	153.0	149.8	146.8	143.5	-
Distearin	625	-	168.1	164.6	161.2	157.6	151.6

d) Monoglyceridkomplexe von n-Alkylammonium-Montmorillonit
(Aufnahmekapazität pro Formeleinheit: 1,75 Mol Monoglycerid)

Monoglycerid	MG	mg Monoglycerid pro 100 mg n-Alkylammonium-Montmorillonit mit					
		$n_C = 10$	$n_C = 12$	$n_C = 14$	$n_C = 16$	$n_C = 18$	$n_C = 22$
Monopalmitin	331	181.9	178.0	174.3	170.8	167.0	160.6
Monostearin	359	197.3	193.1	189.1	185.2	181.1	174.1

e) Triglycerid-Mangel-Komplexe von n-Alkylammonium-Beidelliten
(Aufnahmekapazität pro Formeleinheit: 1,64 : 3 Mol Triglycerid)

Triglycerid	MG	Triglycerid- Unterschub (%)	mg Triglycerid pro 100 mg n-Alkylammonium- Beidellit mit				
			$n_D = 12$	$n_D = 14$	$n_D = 16$	$n_D = 18$	$n_D = 20$
Trilaurin	639	5 55	- -	73.1 34.6	- -	- -	67.7 32.1
Trimyrustin	723	5 55	- -	82.7 39.2	80.6 38.2	- -	- -
Tripalmitin	807	5 55	- -	- -	90.0 42.6	87.7 41.5	- -
Tristearin	891	5 55	104.9 49.7	- -	- -	- -	94.4 44.7

Tab. 5: Für die Komplexbildung mit Lecithinen eingewogene Mengen: mg Lecithin pro 100 mg n-Alkylammonium-Montmorillonit

a) Lecithin-Überschuß-Komplexe (30 %); Aufnahmekapazität pro Formeleinheit: 1,75 : 2 Mol Lecithin.

Lecithin	Mg	mg Lecithin pro 100 mg n-Alkylammonium-Montmorillonit mit							
		n _C = 12	n _C = 14	n _C = 16	n _C = 18	n _C = 20	n _C = 22	n _C = 24	
DLL	622	167.3	163.8	160.4	156.9	153.8	150.9	147.7	
DML	678	182.3	178.5	174.9	171.0	167.7	164.4	161.0	
DPL	734	197.4	193.3	189.3	185.1	181.5	178.0	174.3	
DSL	790	212.4	208.0	203.8	199.3	195.4	191.6	187.6	
DBL	902	-	-	232.7	-	-	218.8	-	

b) Lecithin-Mangel-Komplexe

Lecithin	Mg	Lecithin- Überschuß (%)	mg Lecithin pro 100 mg n-Alkylammonium-Montmorillonit							
			n _C = 12	n _C = 14	n _C = 16	n _C = 18	n _C = 20	n _C = 22	n _C = 24	
DLL	622	20	-	-	-	96.6	-	-	90.9	
		52.5	-	-	-	57.3	-	-	54.0	
DML	678	20	-	109.8	-	-	103.2	-	-	
		52.5	-	65.2	-	-	61.3	-	-	
DPL	734	20	-	-	116.5	-	-	109.5	-	
		52.5	-	-	69.2	-	-	65.0	-	
DSL	790	20	130.7	-	-	-	-	-	115.4	
		52.5	77.6	-	-	-	-	-	68.5	

Tab. 8: Abhängigkeit der Schichtabstände $d\beta_o$, $d\beta_\omega$, $d\alpha_1$ und $d\alpha_\omega$ (λ) der Triglyceridkomplexe von der Kettenlänge n , dargestellt als Geradengleichungen $d = a \cdot n + b$ (λ).

a) Abhängigkeit von der Kettenlänge der Fettsäurereste n_X bei konstanter Kettenlängendifferenz ($n_C - n_X$), also für $d = f(n_X) n_C - n_X = \text{const.}$; $d = a \cdot n_X + b$ (λ).

System	K*	für $d\beta_o$			für $d\beta_\omega$			K*	für $d\alpha_1$			für $d\alpha_\omega$		
		a	b	r^2	a	b	r^2		a	b	r^2	a	b	r^2
$n_C - n_X = -12$	2	2.05	14.1		2.10	10.8		2	1.35	12.4		1.30	10.8	
$n_C - n_X = -10$	3	2.10	13.2	1.0000	2.10	11.7	1.0000	3	1.35	13.9	0.9991	1.30	11.6	0.9995
$n_C - n_X = -8$	3	2.13	12.9	1.0000	2.10	13.8	1.0000	4	1.33	15.3	0.9966	1.29	12.8	0.9992
$n_C - n_X = -6$	3	2.08	15.2	1.0000	2.10	15.1	0.9998	5	1.33	15.9	0.9993	1.29	14.2	0.9987
$n_C - n_X = -4$	5/4	2.08	15.4	1.0000	2.10	15.5	0.9999	6	1.31	16.9	0.9957	1.28	15.4	0.9997
$n_C - n_X = -2$	6/5	2.08	17.5	0.9999	2.08	18.0	0.9999	7	1.35	18.2	0.9985	1.30	16.4	0.9992
$n_C = n_X$	6	2.05	18.2	1.0000	2.09	17.8	1.0001	7	1.41	18.3	1.0000	1.30	17.8	0.9998
$n_C - n_X = +2$	6/5	2.08	19.3	1.0000	2.11	18.9	0.9999	7	1.33	21.7	0.9995	1.32	18.8	0.9979
$n_C - n_X = +4$	6/5	2.07	19.8	1.0000	2.10	19.3	1.0000	6	1.33	22.9	0.9998	1.29	20.1	0.9994
$n_C - n_X = +6$	5/3	2.11	22.1	1.0000	2.10	21.2	1.0000	5	1.38	24.2	0.9996	1.28	22.2	0.9995
$n_C - n_X = +8$	3	2.08	23.6	1.0000	2.10	21.8	0.9998	4	1.41	24.5	0.9983	1.29	23.6	0.9999
$n_C - n_X = +10$	3	2.10	23.4	1.0000	2.08	22.5	1.0000	3	1.33	27.2	0.9989	1.30	24.7	0.9980
$n_C - n_X = +12$	2	2.05	24.4		2.10	22.6		2	1.40	27.5		1.30	27.0	
		$\bar{a} = 2.082 \pm 0.024$			$\bar{a} = 2.097 \pm 0.009$			$\bar{a} = 1.355 \pm 0.034$			$\bar{a} = 1.295 \pm 0.011$			

* K = Anzahl der Komplexe, die in der jeweiligen Reihe zur Verfügung standen.

Für die Reihen mit nur zwei Komplexen sind die Gleichungen von geringer Aussagekraft; sie sind nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Tab. 8: Fortsetzung

b) Abhängigkeit von der Kettenlänge der Fettsäurereste n_X bei konstanter Kettenlänge des Kations n_C , also für $d = f(n_X)_{n_C = \text{const.}}$: $d = a \cdot n_X + b$ (Å).

n_C	k	für $d\beta_0$			für $d\beta\omega$			k	für $d\alpha_1$			für $d\alpha\omega$		
		a	b	r^2	a	b	r^2		a	b	r^2	a	b	r^2
8	3	1.95	16.0	0.9991	1.63	20.3	0.9999	7	0.88	22.2	0.9907	0.78	21.2	0.9937
10	5/3	1.70	21.2	0.9915	1.35	27.1	0.9838	7	0.83	24.0	0.9932	0.68	24.1	0.9755
12	6	1.63	23.2	0.9942	1.51	25.2	0.9905	7	0.78	26.2	0.9766	0.68	25.1	0.9971
14	6	1.56	25.4	0.9955	1.59	25.0	0.9950	7	0.67	29.2	0.9817	0.68	26.4	0.9955
16	7/6	1.50	27.4	0.9916	1.65	25.0	0.9950	7	0.56	32.2	0.9561	0.63	28.4	0.9936
18	6/5	1.44	29.5	0.9863	1.64	26.0	0.9920	7	0.58	33.3	0.9713	0.60	29.0	0.9899
20	7	1.48	30.2	0.9896	1.65	26.9	0.9963	7	0.61	34.4	0.9892	0.61	31.6	0.9922
22	7	1.50	30.8	0.9862	1.67	27.5	0.9957	7	0.64	35.4	0.9887	0.56	33.9	0.9786
24	7	1.63	29.7	0.9852	1.76	26.8	0.9963	7	0.67	36.2	0.9798	0.48	36.5	0.9802

Tab. 8: Fortsetzung

c) Abhängigkeit von der Kettenlänge des Kations n_C bei konstanter Kettenlänge der Fettsäurereste n_X , also für $d = f(n_C)_{n_X=\text{const.}}$: $d = a \cdot n_C + b$ ($\bar{d}$).

n_X (Triglycerid)	K	für $d \beta_o r^2$		für $d \beta \omega r^2$		K	für $d \alpha_1 r^2$		für $d \alpha \omega r^2$	
		a	b	a	b		a	b	a	b
10(Tricaprin)	6/3	0.41	36.0	0.784	0.18	39.7	0.994	0.70	26.2	0.954
12(Trilaurin)	8/7	0.54	36.7	0.938	0.43	38.0	0.948	0.75	26.6	0.992
14(Trimyristin)	8/7	0.62	38.5	0.962	0.43	41.4	0.949	0.74	28.2	0.993
16(Tripalmitin)	7	0.66	40.8	0.958	0.50	43.5	0.947	0.69	30.3	0.986
18(Tristearin)	9	0.54	46.0	0.952	0.54	46.0	0.969	0.66	32.3	0.975
20(Triarachidin)	9	0.43	50.9	0.950	0.55	48.8	0.959	0.61	34.3	0.961
22(Tribehenin)	9	0.38	55.1	0.921	0.58	51.4	0.981	0.54	37.0	0.966

Tab. 17: Abschätzung der Alkylkettenkonzentration $Z_{\text{Alk/EZ}}$ für β_o und α_w bei den Triglyceridkomplexen von n-Alkylammonium-Beidelliten

In Spalte 1 ist die Kettenlängendifferenz y der einzelnen Gruppen $n_C - n_X = \pm y$ angegeben, in Spalte 2 die jeweilige C-Atomzahl in den Alkylketten der Kationen (n_C) und der Triglyceride (n_X). In den Spalten 3 und 4 sind die Schichtabstände des entsprechenden n-Alkylammonium-Beidellits $d(U_C)$ sowie des Triglyceridkomplexes $d\beta_o$ aufgeführt. Die Differenz (Schichtaufweitung) ergibt mit den kristallographischen Achsen a und b das Elementarzellenvolumen V_{EZ} (Spalte 5). Mit dem Molekylvolumen der Triglyceride (vgl. S. 163) und der Schichtladung erhält man die pro Elementarzelle vorhandene Anzahl von Alkylketten (Alkylkettenkonzentration) $Z_{\text{Alk/EZ}}$ (Spalte 6). In den Spalten 7 und 8 sind die über das berechnete Hohlraumvolumen (Tab. 18) korrigierten Werte für das Elementarzellenvolumen $V_{EZ}^{\text{kor.}}$ und die Alkylkettenkonzentrationen $Z_{\text{Alk/EZ}}^{\text{kor.}}$ zusammengefaßt. Die Spalten 4-8 gelten für β_o ; analog sind in den Spalten 9-13 die entsprechenden Werte für α_w aufgeführt. Der Rechengang ist im einzelnen auf den Seiten 165 bis 167 beschrieben.

				Berechnungen für β_0				Berechnungen für α_{ω}			
$\pm y$	n_C	n_X	$d(u_C)$ (Å)	$d\beta_0$ (Å)	V_{EZ} (Å ³)	Z_{Alk}/EZ	$V_{EZ}^{korr.}$ (Å ³)	$d\alpha_{\omega}$ (Å)	V_{EZ} (Å ³)	Z_{Alk}/EZ	$V_{EZ}^{korr.}$ (Å ³)
-14	8	22	15.1	58.8	2043.8	3.98	1716.8	-	-	-	-
-12	8	20	15.1	55.1	1870.6	3.97	1582.5	-	-	-	-
	10	22	16.3	59.2	2008.7	3.92	1721.4	-	-	-	-
-10	8	18	15.1	51.0	1678.7	3.94	1435.3	35.0	929.9	2.46	731.8
	10	20	16.3	55.2	1821.5	3.89	1577.4	-	-	-	-
	12	22	17.2	59.4	1973.6	3.87	1727.9	-	-	-	-
-8	8	16	15.1	-	-	-	-	33.4	855.0	2.50	678.0
	10	18	16.3	51.2	1634.3	3.85	1432.4	36.2	932.3	2.47	750.0
	12	20	17.2	55.4	1786.4	3.84	1582.7	-	-	-	-
	14	22	17.6	59.7	1968.4	3.86	1759.8	-	-	-	-
-6	8	14	15.1	-	-	-	-	32.1	794.2	2.56	633.8
	10	16	16.3	-	-	-	-	34.8	866.7	2.52	704.2
	12	18	17.2	52.6	1655.3	3.89	1481.5	37.6	953.3	2.50	786.5
	14	20	17.6	56.7	1828.0	3.90	1652.5	-	-	-	-
	16	22	20.0	60.9	1916.5	3.78	1745.9	-	-	-	-
-4	8	12	15.1	-	-	-	-	30.6	724.0	2.64	585.0
	10	14	16.3	44.2	1306.7	3.85	1176.0	33.2	791.9	2.56	652.5
	12	16	17.2	48.6	1468.1	3.85	1336.0	35.9	873.8	2.53	731.8
	14	18	17.6	52.8	1645.5	3.87	1510.6	38.4	971.6	2.53	826.8
	16	20	20.0	56.9	1729.3	3.74	1598.7	-	-	-	-
	18	22	20.8	61.0	1881.8	3.73	1752.0	-	-	-	-

			Berechnungen für β_0					Berechnungen für α_{ω}				
$\pm y$	n_C	n_X	$d(u_C)$ ($\text{\AA}$)	$d\beta_0$ ($\text{\AA}$)	V_{EZ} ($\text{\AA}^3$)	Z_{Alk}/EZ	V_{EZ} ($\text{\AA}^3$) korr.	$d\alpha_{\omega}$ ($\text{\AA}$)	V_{EZ} ($\text{\AA}^3$)	Z_{Alk}/EZ	V_{EZ} ($\text{\AA}^3$) korr.	
- 2	8	10	15.1	-	-	-	-	29.3	663.2	2.75	543.1	2.41
	10	12	16.3	42.4	1222.4	4.06	1111.2	32.0	735.7	2.66	616.2	2.37
	12	14	17.2	46.6	1374.5	4.01	1268.7	34.7	817.6	2.61	696.6	2.36
	14	16	17.6	50.8	1551.9	4.02	1446.4	37.3	920.1	2.62	795.9	2.38
	16	18	20.0	55.0	1640.3	3.87	1538.6	40.1	943.0	2.49	825.1	2.28
	18	20	20.8	59.1	1792.9	3.85	1692.5	-	-	-	-	-
	20	22	21.5	63.2	1953.9	3.84	1852.3	-	-	-	-	-
+ 0	10	10	16.3	-	-	-	-	30.7	674.9	2.78	578.4	2.51
	12	12	17.2	42.7	1192.0	3.98	1128.8	33.5	761.4	2.73	664.7	2.49
	14	14	17.6	46.9	1369.4	3.99	1305.0	36.2	868.6	2.51	768.7	2.51
	16	16	20.0	51.0	1453.1	3.82	1392.1	38.6	872.8	2.53	782.9	2.36
	18	18	20.8	55.1	1605.7	3.80	1544.7	41.3	959.9	2.51	868.7	2.36
	20	20	21.5	59.2	1766.7	3.80	1706.6	-	-	-	-	-
	22	22	23.6	63.2	1855.2	3.69	1795.8	-	-	-	-	-
+ 2	12	10	17.2	-	-	-	-	31.8	681.9	2.80	617.8	2.62
	14	12	17.6	44.2	1243.0	4.11	1219.4	34.6	793.7	2.81	727.1	2.64
	16	14	20.0	48.4	1331.5	3.90	1309.5	37.3	812.0	2.60	751.1	2.47
	18	16	20.8	52.5	1484.0	3.88	1463.3	40.1	903.7	2.59	842.3	2.47
	20	18	21.5	56.7	1649.7	3.88	1628.3	42.8	999.2	2.58	936.2	2.47
	22	20	23.6	60.8	1742.8	3.76	1721.9	-	-	-	-	-
	24	22	24.3	65.0	1905.7	3.77	1884.7	-	-	-	-	-

				Berechnungen für β_o				Berechnungen für α_ω				
$\pm y$	n_C	n_X	$d(u_C)$ (Å)	$d\beta_o$ (Å)	V_{EZ} (Å ³)	$Z_{Alk/EZ}$	$V_{EZ,korr.}$ (Å ³)	$d\alpha_\omega$ (Å)	V_{EZ} (Å ³)	$Z_{Alk/EZ}$	$V_{EZ,korr.}$ (Å ³)	$Z_{Alk/EZ}$ korr.
+ 4	14	10	17.6	40.5	1069.9	4.12	1014.8	32.9	714.2	2.81	685.6	2.81
	16	12	20.0	44.7	1158.3	3.89	1106.2	35.7	737.1	2.67	710.6	2.60
	18	14	20.8	48.8	1310.9	3.86	1258.4	38.2	814.8	2.61	789.1	2.55
	20	16	21.5	53.0	1476.5	3.86	1423.4	40.9	910.3	2.60	883.9	2.55
	22	18	23.6	57.1	1569.7	3.74	1517.9	43.5	933.2	2.47	908.9	2.43
	24	20	24.3	61.2	1727.9	3.74	1676.0	-	-	-	-	-
+ 6	16	10	20.0	43.2	1088.1	4.18	943.4	34.9	699.7	2.85	685.7	2.81
	18	12	20.8	47.5	1250.0	4.13	1101.3	37.7	791.4	2.80	777.9	2.77
	20	14	21.5	51.7	1406.6	4.08	1256.1	40.2	877.5	2.74	863.5	2.71
	22	16	23.6	55.9	1513.5	3.94	1483.5	42.7	895.8	2.57	883.7	2.55
	24	18	24.3	60.1	1676.4	3.93	1648.4	45.2	979.1	2.55	967.3	2.53
+ 8	18	10	20.8	-	-	-	-	36.4	730.6	2.94	681.6	2.80
	20	12	21.2	48.5	1265.9	4.17	1057.1	39.0	821.3	2.87	772.9	2.75
	22	14	23.5	52.6	1359.1	3.97	1152.5	41.6	844.3	2.67	798.7	2.57
	24	16	24.3	56.8	1521.9	3.96	1308.9	44.1	927.6	2.63	882.1	2.55
	+10	20	10	21.5	44.4	1074.1	4.14	852.8	37.6	755.8	3.01	680.6
	22	12	23.6	48.6	1171.9	3.93	946.9	40.4	788.1	2.79	717.2	2.62
	24	14	24.3	52.8	1334.7	3.92	1095.8	42.8	866.7	2.72	795.7	2.57
+12	22	10	23.6	44.9	998.7	3.91	777.0	40.0	769.4	3.05	671.7	2.77
	24	12	24.3	49.0	1156.9	3.89	915.1	42.6	857.4	2.96	757.5	2.72
+14	24	10	24.3	45.2	979.1	3.85	753.9	41.4	774.5	3.06	662.2	2.75

Tab. 18: Berechnung der prozentualen Anteile der Hohlräume am Gesamtvolumen der Elementarzellen für β_o und α_w bei den Triglyceridkomplexen von n-Alkylammonium-Beidelliten

Spalte 1 gibt die Kettenlängendifferenz y der einzelnen Gruppen $n_C - n_X = \pm y$ an, Spalte 2 die C-Atomzahlen in den Alkylketten von Kation (n_C) und Triglycerid (n_X). In der 3. und 4. Spalte sind die berechneten Höhen d_K und d_{TG} aufgeführt, die die Kationen und Triglyceridmoleküle im Schichtzwischenraum theoretisch beanspruchen. Die 5. Spalte gibt das daraus errechnete theoretische Hohlraumvolumen pro Elementarzelle HV_{EZ} an, Spalte 6 den prozentualen Anteil dieser Hohlräume am Gesamtvolumen der Elementarzelle ($= HV_{max.}$ in %). In der 7. Spalte sind schließlich die unter Einbeziehung der experimentell ermittelten Schichtabstände erhaltenen Hohlraumvolumina ($HV_{exp.}$ in %) zusammengestellt. Die Rechenergebnisse in den Spalten 3-7 gelten für die β_o -Phasen; in den Spalten 8-12 sind die analogen Werte für α_w aufgeführt.

Die Berechnungsgrundlagen und der Rechengang sind auf den Seiten 167 bis 169 beschrieben.

System	n_C	n_X	Berechnungen für β_0				Berechnungen für α_0				HV exp. (%)
			d_K (Å)	d_{TG} (Å)	HVEZ (Å ³)	HV max. (%)	d_K (Å)	d_{TG} (Å)	HVEZ (Å ³)	HV max. (%)	
$n_C - n_X = -14$	8	22	7.98	25.72	426.9	17.7	4.85	17.38	484.5	29.8	22.7
	10	20	7.98	23.64	376.9	17.0	4.85	16.09	434.2	28.8	21.9
	10	22	10.06	25.72	376.9	15.7	6.15	17.38	434.2	26.7	20.8
$n_C - n_X = -10$	8	18	7.98	21.56	326.8	16.2	4.85	14.79	384.4	27.8	21.3
	10	20	10.06	23.64	326.8	14.8	6.15	16.09	384.4	25.5	20.1
	12	22	12.14	25.72	326.8	13.6	7.44	17.38	384.4	23.6	18.9
$n_C - n_X = -8$	8	16	7.98	19.48	276.8	15.2	4.85	13.50	334.5	26.5	20.7
	10	18	10.06	21.56	276.8	13.7	6.15	14.79	334.5	24.2	19.6
	12	20	12.14	23.64	276.8	12.5	7.44	16.09	334.5	22.2	18.1
	14	22	14.22	25.72	276.8	11.5	8.74	17.38	334.5	20.6	17.1
$n_C - n_X = -6$	8	14	7.98	17.40	226.7	13.9	4.85	12.20	284.2	24.9	20.2
	10	16	10.06	19.48	226.7	12.4	6.15	13.50	284.2	22.5	18.8
	12	18	12.14	21.56	226.7	11.2	7.44	14.79	284.2	20.5	17.5
	14	20	14.22	23.64	226.7	10.3	8.74	16.09	284.2	18.9	16.3
	16	22	16.30	25.72	226.7	9.4	10.03	17.38	284.2	17.5	15.2
$n_C - n_X = -4$	8	12	7.98	15.31	176.6	12.3	4.85	10.91	234.3	22.9	19.2
	10	14	10.06	17.40	176.6	10.8	6.15	12.20	234.3	20.5	17.6
	12	16	12.14	19.48	176.6	9.7	7.44	13.50	234.3	18.6	16.3
	14	18	14.22	21.56	176.6	8.8	8.74	14.79	234.3	16.9	14.9
	16	20	16.30	23.64	176.6	8.0	10.03	16.09	234.3	15.6	13.8
	18	22	18.38	25.72	176.6	7.3	11.33	17.38	234.3	14.4	12.9

System	n_C	n_X	Berechnungen für β_0					Berechnungen für α_0					HV exp. (%)
			d_K (Å)	d_{TG} (Å)	HV _{EZ} (Å ³)	HV _{max.} (%)	HV _{exp.} (%)	d_K (Å)	d_{TG} (Å)	HV _{EZ} (Å ³)	HV _{max.} (%)		
$n_C - n_X = -2$	8	10	7.98	13.23	126.3	10.2	—	4.85	9.61	184.1	20.5	18.1	
	10	12	10.06	15.31	126.3	9.3	9.1	6.15	10.91	184.1	18.0	16.3	
	12	14	12.14	17.40	126.3	7.8	7.7	7.44	12.20	184.1	16.1	14.8	
	14	16	14.22	19.48	126.3	6.9	6.8	8.74	13.50	184.1	14.6	13.5	
	16	18	16.30	21.56	126.3	6.3	6.2	10.03	14.79	184.1	13.3	12.5	
	18	20	18.38	23.64	126.3	5.7	5.6	11.33	16.09	184.1	12.2	11.5	
	20	22	20.47	25.72	126.3	5.3	5.2	12.62	17.38	184.1	11.3	10.6	
$n_C = n_X$	10	10	10.06	13.23	76.3	6.2	—	6.15	9.61	133.8	14.9	14.3	
	12	12	12.14	15.31	76.3	5.3	5.3	7.44	10.91	133.8	13.1	12.7	
	14	14	14.22	17.40	76.3	4.7	4.7	8.74	12.20	133.8	11.7	11.5	
	16	16	16.30	19.48	76.3	4.2	4.2	10.03	13.50	133.8	10.6	10.3	
	18	18	18.38	21.56	76.3	3.8	3.8	11.33	14.79	133.8	9.7	9.5	
	20	20	20.47	23.64	76.3	3.5	3.4	12.62	16.09	133.8	8.9	8.9	
	22	22	22.55	25.72	76.3	3.2	3.2	13.92	17.38	133.8	8.2	8.2	
$n_C - n_X = +2$	12	10	12.14	13.23	26.2	2.1	—	7.44	9.61	83.9	9.3	9.4	
	14	12	14.22	15.31	26.2	1.8	1.9	8.74	10.91	83.9	8.2	8.4	
	16	14	16.30	17.40	26.2	1.6	1.7	10.03	12.20	83.9	7.3	7.5	
	18	16	18.38	19.48	26.2	1.4	1.4	11.33	13.50	83.9	6.6	6.8	
	20	18	20.47	21.56	26.2	1.3	1.3	12.62	14.79	83.9	6.1	6.3	
	22	20	22.55	23.64	26.2	1.2	1.2	13.92	16.09	83.9	5.6	5.8	
	24	22	24.63	25.72	26.2	1.1	1.1	15.21	17.38	83.9	5.2	5.3	

System	n_C	n_X	Berechnungen für β_0				Berechnungen für α_ω				HV exp. (%)	
			d_K (Å)	d_{TG} (Å)	HV _{EGZ} (Å ³)	HV _{max.} (%)	HV exp. (%)	d_K (Å)	d_{TG} (Å)	HV _{EGZ} (Å ³)		HV _{max.} (%)
$n_C - n_X = +4$	14	10	14.22	13.23	68.8	5.2	5.2	8.74	9.61	33.6	3.7	4.0
	16	12	16.30	15.31	68.8	4.5	4.5	10.03	10.91	33.6	3.3	3.6
	18	14	18.38	17.40	68.8	4.0	4.0	11.33	12.20	33.6	2.9	3.2
	20	16	20.47	19.48	68.8	3.6	3.6	12.62	13.50	33.6	2.7	2.9
	22	18	22.55	21.56	68.8	3.3	3.3	13.92	14.79	33.6	2.4	2.6
	24	20	24.63	23.64	68.8	3.0	3.0	15.21	16.09	33.6	2.2	2.3
$n_C - n_X = +6$	16	10	16.30	13.23	213.5	14.0	13.3	10.03	9.61	16.2	1.7	2.0
	18	12	18.38	15.31	213.5	12.4	11.9	11.33	10.91	16.2	1.5	1.7
	20	14	20.47	17.40	213.5	11.1	10.7	12.62	12.20	16.2	1.4	1.6
	22	16	22.55	19.48	213.5	10.1	9.8	13.92	13.50	16.2	1.2	1.4
	24	18	24.63	21.56	213.5	9.3	9.0	15.21	14.79	16.2	1.1	1.2
	18	10	18.38	13.23	358.1	20.8	-	11.33	9.61	66.5	6.3	6.7
$n_C - n_X = +8$	20	12	20.47	15.31	358.1	18.7	16.5	12.62	10.91	66.5	5.6	5.9
	22	14	22.55	17.40	358.1	17.0	15.2	13.92	12.20	66.5	5.1	5.4
	24	16	24.63	19.48	358.1	15.5	14.0	15.21	13.50	66.5	4.7	4.9
	20	10	20.47	13.23	503.4	26.3	20.6	12.62	9.61	116.4	9.9	9.9
	22	12	22.55	15.31	503.4	23.9	19.2	13.92	10.91	116.4	8.9	9.0
	24	14	24.63	17.40	503.4	21.8	17.9	15.21	12.20	116.4	8.2	8.2
$n_C - n_X = +10$	22	10	22.55	13.23	648.1	30.7	22.2	13.92	9.61	166.7	12.8	12.7
	24	12	24.63	15.31	648.1	28.1	20.9	15.21	10.91	166.7	11.7	11.5
	24	10	24.63	13.23	792.7	34.4	23.0	15.21	9.61	216.5	15.2	14.5
	22	12	22.55	15.31	648.1	28.1	20.9	15.21	10.91	166.7	11.7	11.5
	24	14	24.63	17.40	503.4	21.8	17.9	15.21	12.20	116.4	8.2	8.2
	24	16	24.63	19.48	358.1	15.5	14.0	15.21	13.50	66.5	4.7	4.9
$n_C - n_X = +12$	20	10	20.47	13.23	503.4	26.3	20.6	12.62	9.61	116.4	9.9	9.9
	22	12	22.55	15.31	503.4	23.9	19.2	13.92	10.91	116.4	8.9	9.0
	24	14	24.63	17.40	503.4	21.8	17.9	15.21	12.20	116.4	8.2	8.2
	22	10	22.55	13.23	648.1	30.7	22.2	13.92	9.61	166.7	12.8	12.7
	24	12	24.63	15.31	648.1	28.1	20.9	15.21	10.91	166.7	11.7	11.5
	24	10	24.63	13.23	792.7	34.4	23.0	15.21	9.61	216.5	15.2	14.5

G. Literaturverzeichnis

- 1) H. Davson, J.F. Danielli; J. Cell. Comp. Physiol. 5 495 (1935)
- 2) S.J. Singer; in L.I. Rothfieldt: "Structure and Function of Biological Membranes". Acad. Press, New York, 145-222 (1971)
- 3) G. Rouser, G.J. Nelson, S. Fleischer, G. Simon; in D. Chapman: "Biological Membranes, Physical Facts and Funktion"; Acad. Press, London, 5-69 (1968)
- 4) G.B. Ansell, J.N. Hawthorne, R.M.C. Dawson (eds.); "Form and Function of Phospholipids"; 2nd ed., Elsevier, Amsterdam (1973)
- 5) P. Luger; Naturwiss. 57 474-480 (1970)
- 6) L.L.M. Van Deenen; in Jrnefelt: "Regulatory Functions of Biological Membranes"; pp. 72-86, Elsevier, Amsterdam (1968)
- 7) L.J. Rothfieldt; "Structure and Function of Biological Membranes", Acad. Press, New York, London (1971)
- 8) W. Gross; Angew. Chem. 83 (12) 419-427 (1971)
- 9) W. Kreutz; Angew. Chem. 84 (13) 597-614 (1972)
- 10) D.S. Farson; " Biological Membranes"; Clarendon Press, Oxford (1975)
- 11) T. Gulik-Krzywicke; Biochim. Biophys. Acta 415 1-28 (1975)
- 12) L.L.M. Van Deenen; in R.T. Holman: Progr. Chem. Fats Other Lipids, Vol. 8 I (1969)
- 13) D. Chapman; "Biological Membranes, Physical Facts and Functions", Acad. Press, New York (1968)
- 14) W. Stoeckenius, D.M. Engelmann; J. Cell. Biol. 42 613-646 (1969)
- 15) Ch. Tanford; "The Hydropobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes", Wiley-Interscience, New York (1973)
- 16) H. Ti Tien; " Bilayer lipid Membranes, Theory and Practice", Marcel Dekker Inc., New York (1974)

- 17) R.A. Capaldi; Scientific American 230 26-33 (1974)
- 18) D. Chapman; Pure Appl. Chem. 50 627-631 (1978)
- 19) J.F. Danielli; Proc. Symp. Colston Res. Soc. 7 1 (1954)
- 20) J.D. Robertson; Biochem. Soc. Symp. 16 3 (1959)
- 21) J.D. Robertson; Ann. New York Acad. Sci. 137 421-440 (1966)
- 22) J.D. Robertson; in M. Locke: "Cellular Membranes in Development", Acad. Press, New York (1964)
- 23) D.F.H. Wallach, A.S. Gordon; in Järnefelt: "Regulatory Functions of Biological Membranes", Elsevier, Amsterdam (1968), pp. 87
- 24) S.J. Singer, G.L. Nicolson; Science 175 720-731 (1972)
- 25) H. Träuble; Naturwiss. 58 277-283 (1971)
- 26) P. Läuger; Angew. Chem. 81 56 (1969)
- 27) W.H. Kunau; Angew. Chem. 88 97-111 (1976)
- 28) D. Chapman, R.M. Williams, B.D. Ladbroke; Chem. Phys. Lipids 1 445-475 (1967)
- 29) M.C. Phillips, E.G. Finer, H. Hauser; Biochim. Biophys. Acta 290 397-402 (1972)
- 30) R.P. Rand, D. Chapman; Biophys. Journal 15 1117-1124 (1975)
- 31) H.O. Scott; Biochim. Biophys. Acta 406 329-346 (1975)
- 32) D. Chapman, G.H. Dodd; in L.I. Rothfieldt: "Structure and Function of Biological Membranes"; Acad. Press, New York, 13-81 (1971)
- 33) D. Chapman, D.F.H. Wallach; in D. Chapman: "Biological Membranes: Physical Facts and Function"; Acad. Press, London 125-202 (1968)
- 34) B.D. Ladbroke, D. Chapman; Chem. Phys. Lipids 3 304-356 (1969)
- 35) K. Levine; Progr. Biophys. Mol. Biol. 24 3-74 (1972)
- 36) D.F.H. Wallach, R.J. Springer; "Evolving Strategies and Tactics in Membrane Research", Springer-Verlag, New York (1974)
- 37) W. Stoeckenius; Ber. Bunsenges. 71 758 (1967)

- 38) D. Chapman, R.M. Williams, B.D. Ladbrooke; Biochim. Biophys. Acta 150
333 (1968)
- 39) M.D. Barratt, D.K. Green, D. Chapman; Biochim. Biophys. Acta 152 20 (1968)
- 40) D.F.H. Wallach, F.H. Zahler; Proc. Nat. Acad. Sci. 56 1552 (1966)
- 41) G.K. Radda, J. Vanderkooi; Biochim. Biophys. Acta 265 509-549 (1972)
- 42) P. Overath, H. Träuble; Biochemistry 12 2625-2634 (1972)
- 43) D.G. Melchior, J.M. Steim; Progr. Surface Membr. Sci. 13 211 (1979)
- 44) G. Lagaly, E. Stuke, A. Weiss; Progr. Colloid Polymer Sci. 60 102-107
(1976)
G. Lagaly, A. Weiss, E. Stuke; Biochim. Biophys. Acta 470 331-341 (1977)
- 45) M.C. Blok, L.L.M. Van Deenen, J. De Gier; Biochim. Biophys. Acta 433
1-12 (1976)
- 46) G.G. Shipley; in D. Chapman, D.F.H. Wallach: "Biological Membranes",
Vol. 2, 1-89, Acad. Press, New York (1973)
- 47) F.M. Pohl; Angew. Chem. 84 931 (1972)
- 48) G. Schwarz, J. Engel; Angew. Chem. 84 615 (1972)
- 49) A. Weiss; in G. Eglinton and M.T.J. Murphy: Organic Geochemistry;
Springer Verlag, Heidelberg, New York (1969), S. 737-781
- 50) A. Weiss, G. Roloff; Proc. Int. Clay Conf. (Jerusalem) 1 263-275 (1966)
- 51) A. Weiss, K. Hilke; Angew. Chem. 77 347 (1965)
- 52) B. Behrendt, K. Beneke, G. Lagaly; Angew. Chem. 88 608 (1976)
- 53) Al. Weiss, A. Weiss; Angew. Chem. 72 413 (1960)
- 54) Al. Weiss, E. Michel, A. Weiss; Angew. Chem. 73 707 (1961)
- 55) G. Lagaly, K. Beneke, A. Weiss; Am. Mineral. 60 642, 650 (1975)
- 56) R. Krüger; Dissertation, München 1980
- 57) A. Weiss, E. Michel, Al. Weiss; in D. Hadzy, H.W. Thompson, "Hydrogen
Bonding", Pergamon Press, London (1977), pp. 495-508
- 58) A. Weiss; Chem. Ber. 91 487 (1978)

- 59) A. Weiss; Angew. Chem. 75 (2) 113-122 (1963)
- 60) A. Weiss; Clays Clay Minerals 10 191-224 (1963)
- 61) G. Lagaly, A. Weiss; Kolloid Z. Z. Polym. 248 968-978 (1971)
- 62) G. Lagaly, A. Weiss; Angew. Chem. 83 (15) 580-581 (1971)
- 63) J. Seelig, H. Limacher, P. Baader; J. Am. Chem. Soc. 94 6364 (1972)
- 64) G. Lagaly, A. Weiss; Kolloid Z. Z. Polym. 248 979-985 (1971)
- 65) St. Fitz; Dissertation, München 1977
- 66) G. Lagaly, St. Fitz, A. Weiss; Angew. Chem. Int. Edit. 12 850 (1973)
- 67) G. Lagaly, St. Fitz, A. Weiss; Clays Clay Minerals 23 45-54 (1975)
- 68) G. Lagaly, St. Fitz, A. Weiss; Angew. Chem. 85 (20) 915-916 (1973)
- 69) W. Pechhold, S. Blasenbrey, S. Woerner; Kolloid Z. Z. Polym. 189 (1)
14-22 (1963)
- 70) W. Pechhold, S. Blasenbrey; Kolloid Z. Z. Polym. 241 955-976 (1970)
- 71) R. Hosemann, H. Cackovic, W. Wilke; Naturwiss. 54 (11) 278-282 (1967)
- 72) F.C. Hägele; Thesis Ulm (1972)
- 73) J. Seelig, W. Niederberger; Biochemistry 13 1585-1588 (1974)
- 74) A. Weiss; Chemistry and Industry (London) 9 382-387 (1980)
- 75) D.M.C. Mc Ewan; in G. Brown: " The X-Ray Identification and Crystal
Structure of Clay Minerals", Mineral. Soc., London (1961)
- 76) A. Weiss; Ullmanns Encyklopädie d. Techn. Chemie, 3. Aufl., Bd. 17,
S. 583-597; Urban & Schwarzenberg, München-Berlin-Wien, 1966
- 77) A. Weiss, A. Mehler, U. Hofmann; Z. Naturforsch. 11b 435-438 (1956)
- 78) U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm; Z. Kristallogr. 86 360 (1933)
- 79) E. Maegdefrau, U. Hofmann; Z. Kristallogr. 98 299 (1937)
- 80) G. Lagaly, A. Weiss; Z. Pflanzenernährung Bodenkunde 130 (1) 9-24 (1971)
- 81) U. Hofmann; Angew. Chem. 80 (18) 736-747 (1968)
- 82) G. Lagaly, A. Weiss; Kolloid Z. Z. Polym. 243 48-55 (1971)

- 83) G. Lagaly, A. Weiss; Kolloid Z. Z. Polym. 237 (1) 266-273 (1970)
- 84) G. Lagaly, A. Weiss; Kolloid Z. Z. Polym. 238 (1-2) 485-493 (1970)
- 85) W.D. Johns, P.K. Sen Gupta; Am. Mineral. 52 1706-1724 (1967)
- 86) G.W. Brindley, S. Ray; Am. Mineral. 49 106 (1964)
- 87) A. Weiss, A. Mehler, U. Hofmann; Z. Naturforsch. 11b 431-434 (1956)
- 88) J.M. Serratosa, J.A. Martin-Rubi, J.A. Raussell-Colom; Clays Clay Minerals 22 87 (1974)
- 89) P. Brunner; Dissertation, München 1977
- 90) G. Lagaly; Angew. Chem. 88 (19) 628-639 (1976)
- 91) E.W. Fischer; Z. Naturforsch. 14a 584 (1959)
- 92) A. Peterlin; J. Appl. Phys. 31 1934 (1960)
- 93) F.P. Price; J. Chem. Phys. 35 1884-1892 (1961)
- 94) G. Lagaly, St. Fitz, A. Weiss; Progr. Colloid Polym. Sci. 57 54-60 (1975)
- 95) W. Pechhold, E. Liska, H.P. Grossmann, P.C. Hägele; Pure Appl. Chem. 46 127-134 (1976)
- 96) W. Pechhold, S. Blasenbrey; Kolloid Z. Z. Polym. 216/217 235-244 (1967)
- 97) J. Engel, G. Schwarz; Angew. Chem. 82 (12) 468-479 (1970)
- 98) G. Schwarz, J. Engel; Angew. Chem. 84 (13) 615-623 (1972)
- 99) G. Lagaly; Naturwiss. 68 82-88 (1981)
- 100) G. Wobser, P.C. Hägele; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74 896-901 (1970)
- 101) P.C. Hägele, W. Pechhold; Kolloid Z. Z. Polym. 241 977-984 (1970)
- 102) H. Scherr, P.C. Hägele, H.P. Grossmann; Colloid Polymer Sci. 252 871-879 (1974)
- 103) S. Blasenbrey, W. Pechhold; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74 784-796 (1970)
- 104) H. Baur; Colloid Polymer Sci. 252 641-649 (1974)
- 105) A. Weiss, J. Spiess, E. Stuke, G. Lagaly; Z. Naturforsch. 27b 317-319 (1972)

- 106) R.M. Epand, R.F. Epand; Chem. Phys. Lipids 27 139-150 (1980)
- 107) S.C. Chen, J.M. Sturtevant, B.J. Gaffney; Proc. Nat. Acad. Sci. USA 77
5060-5063 (1980)
- 108) M.J. Janiak, D.M. Small, G.G. Shipley; J. Biol. Chem. 254 (13) 6068-
6078 (1979)
- 109) B.R. Lentz, E. Freire, R.L. Biltonen; Biochemistry 17 (21) 4475-4480
(1978)
- 110) H. Katsikas, P.J. Quinn; FEBS-Letters 133 (2) 230-234 (1981)
- 111) G. Büldt, H.U. Gally, J. Seelig, G. Zacchai; J.Mol. Biol. 134 673-691
(1979)
- 112) P.B. Hitchcock, R. Mason, K.M. Thomas, G.G. Shipley; Proc. Nat. Acad.
Sci. USA 71 (8) 3036-3040 (1974)
- 113) D.G. Dervichian; J. Colloid Interface Sci. 90 (1) 71-85 (1982)
- 114) H. Hauser; Progr. Surf. Membr. Sci. 13 297-413 (1979)
- 115) G. Zaccai, G. Büldt, A. Seelig, J. Seelig; J. Mol. Biol. 134 693-706
(1979)
- 116) T. Lockman, D.A. Pink, E.W. Grundtke, M.J. Zuckermann, F. de Verteuil;
Biochemistry 21 (22) 5593-5601 (1982)
- 117) M.L. Jackson, B.J. Litman; Biochemistry 21 (22) 5601-5608 (1982)
- 118) R. Bansil, J. Day, M. Meadows, D. Rice, E. Oldfield; Biochemistry 19 (9)
1938-1943 (1980)
- 119) M.A. Mc Closkey, F.A. Troy; Biochemistry 19 (10) 2061-2066 (1980)
- 120) R.J. Wittebort, A. Blume, T.-H. Huang, S.K. Das Gupta, R.G. Griffin;
Biochemistry 21 (14) 3487-3502 (1982)
- 121) A. Seelig, J. Seelig; Biochemistry 13 (23) 4839-4845 (1974)
- 122) F.T. Presti, S.I. Chan; Biochemistry 21 (16) 3821-3830 (1982)
- 123) Shaw-Chen Chen, J.M. Sturtevant, K. Conklin, B. Gaffney; Biochemistry
21 (20) 5096-5101 (1982)
- 124) A. Weiss, A. Scholz, U. Hofmann; Z. Naturforsch. 11b 429-430 (1956)
- 125) A. Weiss; Z. Naturforsch. 12b 351, 669 (1957)

- 126) M. Fernández-González, A. Weiss, K. Beneke, G. Lagaly; Z. Naturforsch. 31b 1205-1211 (1976)
- 127) H. Kammermeier; Kiel, Dissertation 1980
- 128) U.F. Fringeli, H.G. Mäldner, Hs.H. Günthard, W. Gasche, W. Leuzinger; Z. Naturforsch. 27b 780-796 (1972)
- 129) A. Weiss; Dissertation, Darmstadt 1953
- 130) H. Stange; Dissertation, München 1973
- 131) W.F. Bradley; J. Am. Chem. Soc. 67 975-981 (1945)
- 132) G. Lagaly, A. Weiss; Z. Naturforsch. 13b 1205-1211 (1976)
- 133) K.J. Hilke, U. Grosse-Brauckmann, G. Lagaly, A. Weiss; Z. Naturforsch. 28b 239 (1973)
- 134) K. Beneke, U. Grosse-Brauckmann, G. Lagaly, A. Weiss; Z. Naturforsch. 28b 408 (1973)
- 135) K. Beneke, G. Lagaly; Z. Naturforsch. 33b 564-566 (1978)
- 136) E. Michel, A. Weiss; Z. Naturforsch. 20b 1307 (1965)
- 137) D. Flatikanov, A. Weiss, G. Lagaly; Colloid Polymer Sci. 255 907-910 (1977)
- 138) A. Weiss, R. Ruthard; Z. Naturforsch. 24b 256, 355 (1969)
- 139) R. Schöllhorn, A. Weiß; Z. Naturforsch. 27b 1273, 1428 (1972)
- 140) E. Sick; Diplomarbeit, München 1974
- 141) A. Weiss, J.H. Choy; Z. Naturforsch. 35b 157-163 (1980)
- 142) A. Weiss, E. Sick; Z. Naturforsch. 33b 1087 (1978)
- 143) P. Hagenmüller, J. Fortier, B. Barbe, P. Bouclier; Z. anorgan. allg. Chem. 355 209 (1967)
- 144) J.H. Choy; München, Dissertation 1978
- 145) B. Schorsack; München, Dissertation, in Vorbereitung
- 146) A. Weiss, K. Hartl, E. Michel; Z. Naturforsch. 16b 842 (1961)
- 147) U. Grosse-Brauckmann; Dissertation, München 1974

- 148) G. Lagaly, K. Beneke; J. Inorg. Nucl. Chem. 38 1513 (1976)
- 149) E. Michel, A. Weiss; Z. Naturforsch. 22b 1100 (1967)
- 150) G. Lagaly, K. Beneke, A. Weiss; Z. Naturforsch. 28b 234 (1973)
- 151) A. Weiß, R. Ruthart; Z. Naturforsch. 28b 249, 522 (1973)
- 152) R. Schöllhorn, E. Sick, A. Weiß; Z. Naturforsch. 28b 168 (1973)
- 153) E. Grasser; München, Dissertation 1980
- 154) H. Mittereder; München, Dissertation 1981
- 155) R. Dax; München, Diplomarbeit 1980
- 156) D. Lemmer; München, Diplomarbeit 1977
- 157) K. Beneke, G. Lagaly; Clay Minerals 17 175-183 (1982)
- 158) U. Hofmann, A. Frenzel; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63 1248 (1930)
- 159) W. Scholz, H.P. Boehm; Z. Anorgan. Allg. Chem. 369 327 (1969)
- 160) G. Lagaly, A. Weiß; Kolloid Z. Z. Polymere 227 (2) 364-368 (1970)
- 161) S. Gabriel; Chem. Ber. 20 2224 (1887)
- 162) H. Stetter, W. Böckmann; Chem. Ber. 84 837 (1951)
- 163) E.J. Sakellarios; Helv. Chim. Acta 29 1675-1684 (1946)
- 164) H. R. Ing, R.H.F. Manske; J. Chem. Soc. 2348 (1926)
- 165) G. Schiller; in: Houben-Weyl, Bd. IV (12), S. 248-303 (1955)
- 166) Organikum, VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1977, S. 804
- 167) E. Jellum, L. Eldjarn, K. Try; Acta Chem. Scand. 20 2535-2538 (1966)
- 168) Organikum, VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1977, S. 785
- 169) C. Krüll; Diplomarbeit, München 1977
- 170) K.K. Bissada, W. D. Johns, F. S. Cheng; Clay Minerals 7 155 (1967)
- 171) D.M.C. Mc Ewan; Trans. Faraday Soc. 44 349 (1948)
- 172) G.W. Brindley, M. Rustom; Am. Mineral. 43 627 (1958)

- 173) Th. Schoon; Z. Phys. Chem. 39 385 (1938)
- 174) H.H. Holler; Dissertation, Kiel 1979
- 175) G. Dischinger; München, Diplomarbeit 1978
- 176) Prof. Dr. A. Weiss; private Mitteilung
- 177) N.A. Porter, R.A. Wolf, J.R. Nixon; Lipids 14 (1) 20-24 (1978)
- 178) R.D. Plattner, K. Payne-Wahl; Lipids 14 (2) 152-153 (1978)
- 179) R. Pfaller; Fortgeschrittenenarbeit, München 1982
- 180) D. Chapman; Chem. Reviews 62 433-456 (1962)
- 181) A. Weiß, G. Lagaly; Kolloid Z. Z. Polymere 216/217 356-361 (1967)
- 182) D.M.C. Mc Ewan; Nature 154 577 (1944)
- 183) W. Heintz; Jahresber. 2 (1849)
- 184) P. Duffy; J. Chem. Soc. 5 197 (1853)
- 185) A. Müller; J. Chem. Soc. 123 2043 (1923)
- 186) Ch. E. Clarkson, Th. Malkin; J. Chem. Soc. 666-671 (1934)
- 187) R.H. Ferguson, E.S. Lutton; Chem. Reviews 29 355-384 (1941)
- 188) E.S. Lutton; J. Am. Chem. Soc. 67 524-527 (1945)
- 189) E.S. Lutton, A.J. Fehl; Lipids 5 (1) 90-99 (1970)
- 190) C.W. Hoerr, F.R. Paulicka; J. Am. Oil Chem. Soc. 45 793-797 (1968)
- 191) K. Larsson; Acta Chem. Scand. 20 2255-2260 (1966)
- 192) J.R. Dafler; J. Am. Oil Chem. Soc. 54 249-254 (1977)
- 193) F.L. Jackson, E.S. Lutton; J. Am. Chem. Soc. 72 4519-4521 (1950)
- 194) D. Chapman; J. Chem. Soc. 2522-2528 (1956)
- 195) E.S. Lutton; J. Am. Oil Chem. Soc. 48 778-781 (1971)
- 196) E.S. Lutton; J. Am. Oil Chem. Soc. 49 1-9 (1972)
- 197) J.W. Hagemann, W.H. Tallent; J. Am. Oil Chem. Soc. 49 118-123 (1972)
- 198) T.D. Simpson, J.W. Hagemann; J. Am. Oil Chem. Soc. 59 (4) 169-171 (1982)

- 199) W. Buchheim, E. Knoop; Naturwiss. 56 (11) 560-561 (1969)
- 200) E. Frede, D. Precht; Fette • Seifen • Anstrichmittel 79 (2) 69-75 (1977)
- 201) S. de Jong, T.C. Van Soest; Acta Cryst. B34 1570-1583 (1978)
- 202) E.S. Lutton, F.L. Jackson, O.T. Quimby; J. Am. Chem. Soc. 70 2441-2445 (1948)
- 203) K. Larsson; Fette • Seifen • Anstrichmittel 74 (3) 136-142 (1972)
- 204) L. Ivanovszky; Seifen • Oele • Fette • Wachse 92 (16) 535-539 (1966)
- 205) L.H. Jensen, J.A. Mabis; Nature 197 681-682 (1963)
- 206) L.H. Jensen; Acta Cryst. 21 770-781 (1966)
- 207) V. Vand, I.P. Bell; Acta Cryst. 4 465-469 (1951)
- 208) L. Hernqvist, K. Larsson; Fette • Seifen • Anstrichmittel 84 (9) 348-354 (1982)
- 209) P.T. Callaghan; Chem. Phys. Lipids 19 56-73 (1977)
- 210) D. Precht; Fette • Seifen • Anstrichmittel 81 (6) 227-233 (1979)
- 211) T.C. Van Soest, S. de Jong; Recl. Trav. Chim. Pays Bas 95 (7-8) 162-165 (1976)
- 212) D. Precht, E. Frede, R. Greiff; Fette • Seifen • Anstrichmittel 80 (9) 344-352 (1978)
- 213) S.M. Greenwald, A.J. Hancock, H.Z. Sable, L. D'Esposito, J.L. König; Chem. Phys. Lipids 18 154-169 (1977)
- 214) D.L. Dorset, A.J. Hancock; Z. Naturforsch. 32c 573-580 (1977)
- 215) D.L. Dorset, W.A. Pangborn, A.J. Hancock, T.C. Van Soest, S.M. Greenwald; Z. Naturforsch. 33c 50-55 (1978)
- 216) D. Precht; Fette • Seifen • Anstrichmittel 81 (12) 457-463 (1979)
- 217) R. Greiff, D. Precht; Fette • Seifen • Anstrichmittel 81 (10) 395-400 (1979)
- 218) K. Larsson; Surface Colloid Sci. 6 261-285 (1973)
- 219) T. Bursh, K. Larsson, M. Lundqvist; Chem. Phys. Lipids 2 102-113 (1968)
- 220) D.R. Merker, B.F. Daubert; J. Am. Chem. Soc. 86 1009-1012 (1964)

- 221) Th. Doyne, J.T. Gordon; J. Am. Oil Chem. Soc. 45 333-334 (1968)
- 222) Prof. Dr. A. Weiß; private Mitteilung
- 223) A. Hvolby; J. Am Oil Chem. Soc. 51 50 (1974)
- 224) M. Schmidbauer; Dissertation, München 1982
- 225) P. Schlick; München, Dissertation 1982
- 226) D.G. Dervichian; in "Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids",
pp. 193-242; Pergamon, London 1954
- 227) P. Overath, M. Breuner, T. Gulik-Krzywicki, E. Schechter, L. Letellier;
Biochim. Biophys. Acta 389 358 (1975)
- 228) E. Racke, A.F. Knowles, E. Dyar; Ann. N. Y. Acad. Sci. 264 17 (1975)
- 229) D. Chapman; Quart. Rev. of Biophysics 8 185-235 (1975)
- 230) R.H. Pearson, I. Fascher; Nature 281 499-501 (1979)
- 231) H. Hauser, I. Fascher, R.H. Pearson, S. Sundell; Biochim. Biophys. Acta
650 21-51 (1981)
- 232) S. Abrahamsson, I. Fascher; Acta Cryst. 21 79-87 (1966)
- 233) J.F. Green, M.C. Phillips, G.G. Shipley; Biochim. Biophys. Acta 330
243-253 (1973)
- 234) M. Suwalsky, J. Tapia; Z. Naturforsch. 36c 875-879 (1981)
- 235) D. Chapman; Symp. Faraday Soc. 5 163-174 (1971)
- 236) A. Tardieu, V. Luzzati; J. Mol. Biol. 75 711-733 (1973)
- 237) J. Torbet, M.H.F. Wilkins; J. theoret. Biol. 62 447-458 (1976)
- 238) D.M. Le Neveu, R.P. Rand, V.A. Parsegian; Nature 259 601-603 (1976)
- 239) D.M. Le Neveu, R.P. Rand, D. Ginger, V.A. Parsegian; Science 191 399-400
(1976)
- 240) M.J. Janiak, D.M. Small, G.G. Shipley; Biochemistry 15 (21) 4575-4580
(1976)
- 241) Tetsuo Urabe, S.A. Asher, P.S. Pershan; Proc. Nat. Acad. Sci. USA 78
4941-4945 (1981)

- 242) M. Akiyama; Biochim. Biophys. Acta 644 89-95 (1981)
- 243) E. Baer; J. Am. Chem. Soc. 75 621-623 (1953)
- 244) R.G. Griffin; J. Am. Chem. Soc. 98 851 (1976)
- 245) U.P. Fringeli, H.H. Günthard; Biochim. Biophys. Acta 450 101 (1976)
- 246) P.H. Elworthy; J. Chem. Soc. 5385 (1961)
- 247) G.L. Jendrasiak, J.H. Hasty; Biochim. Biophys. Acta 337 79 (1974)
- 248) Tian Yow Tsong; Proc. Nat. Acad. Sci.-USA 71 (7) 2684-2688 (1974)
- 249) H.L. Scott; Biochim. Biophys. Acta 643 161-167 (1981)
- 250) R.E. Jacobs, B.S. Hudson, H.C. Andersen; Biochemistry 16 (20) 4349-4359 (1977)
- 251) M. Akiyama, Y. Terayama, N. Matsushima; Biochim. Biophys. Acta 687 337-339 (1982)
- 252) M.J. Ruocco, G.G. Shipley; Biochim. Biophys. Acta 684 59-66 (1982)
- 253) J.F. Nagle, D.A. Wilkinson; Biochemistry 21 (16) 3817-3821 (1982)
- 254) V. Luzzati; in D. Chapman: "Biological Membranes", Vol. 1, pp. 71-123, Acad. Press, London (1968)
- 255) J. Seelig, H.U. Gally, R. Wohlgemuth; Biochim. Biophys. Acta 467 109-119 (1977)
- 256) R.G. Griffin, L. Powers, P.S. Pershan; Biochemistry 17 (14) 2718-2722 (1978)
- 257) J. Herzfeld, R.G. Griffin, R.A. Haberkorn; Biochemistry 17 (14) 2711-2718 (1978)
- 258) W.L. Mattice; J. Am. Chem. Soc. 101 (26) 7651-7654 (1979)
- 259) P.R. Cullis, B. de Kruffy, R.E. Richards; Biochim. Biophys. Acta 426 433-446 (1976)
- 260) A.G. Lee; Biochim. Biophys. Acta 472 285-344 (1977)
- 261) H. Träuble; J. Membrane Biol. 4 193-208 (1971)
- 262) H. Träuble, D.H. Haynes; Chem. Phys. Lipids 7 324-335 (1971)
- 263) D. Marsh; J. Membrane Biol. 18 145-162 (1974)

- 264) R.F. Nagle; Proc. Nat. Acad. Sci. USA 70 (12) 3443-3444 (1973)
- 265) D.A. Fink, T.J. Green, D. Chapman; Biochemistry 19 349-356 (1980)
- 266) R.E. Jacobs, B. Hudson, H.C. Andersen; Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72
3993-3997 (1975)
- 267) T.H. Huang, R.F. Skarjune, R.J. Wittebort, R.G. Griffin, E. Oldfield;
J. Am. Chem. Soc. 102 7377-7379 (1980)
- 268) R.J. Pace, S.I. Chan; J.Chem. Phys. 76 (8) 4217-4227 (1982)
- 269) B. Gruenewald, W. Frisch, J.F. Holzwarth; Biochim. Biophys. Acta 641
311-319 (1981)
- 270) A.W. Eliazs, D. Chapman, D.F. Ewing; Biochim. Biophys. Acta 448 220-233
(1976)
- 271) F.K. Hui, P.G. Barton; Biochim. Biophys. Acta 296 510-517 (1973)
- 272) A.G. Lee; Biochemistry 15 (11) 2448-2454 (1976)
- 273) C.B. Berde, H.C. Andersen, B.S. Hudson; Biochemistry 19 4279-4293 (1980)
- 274) L. Ahlqvist, G. Bergström, C. Lilijenberg; Progr. Chem. Fats Other
Lipids 16 231-255 (1978)
- 275) J.J. Boon, W.I.C. Rijpstra, J.W. de Leeuw, P.A. Schenk; Nature 258 414-
415 (1975)
- 276) H.P. Ting, W.A. Huemöller, S. Lalitha, A.L. Diana, H.T. Tien; Biochim.
Biophys. Acta 163 439-450 (1968)
- 277) G. Richter; "Stoffwechselphysiologie der Pflanzen", G. Thieme Verlag,
Stuttgart 1976
- 278) J.J. Wolken, F.A. Schwertz; J. Gen. Physiol. 37 111-121 (1953)
- 279) M. Calvin; Brookhaven Symp. Biol. 11 160-180 (1959)
- 280) A. Rosenberg; Science 157 1189 (1967)
- 281) M. Kates, L.S. Yengoyan, P.S. Sastry; Biochem. Biophys. Acta 98 252-707
(1965)
- 282) K. Janko, R. Benz; Biochim. Biophys. Acta 470 8-16 (1977)
- 283) M. Kates, C.N. Joo, B. Palameta, T. Shier; Biochemistry 6 (11) 3329-
3338 (1967)

- 284) C.N. Joo, C.E. Park, J.K.G. Kramer, M. Kates; Can. J. Biochem. 51 1527-1536 (1973)
- 285) C.N. Joo, M. Kates; Biochim. Biophys. Acta 176 278 (1969)
- 286) S. Refsum; Acta Psychiatr. Scand., Suppl. 38 (1946)
- 287) F. Klenk, W. Kahlke; Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. 333 133 (1963)
- 288) S. Laurell; Biochim. Biophys. Acta 152 75-79 (1968)
- 289) A.K. Lough; Progr. Chem. Fats Other Lipids 14 1-48 (1973)
- 290) R. Willstätter, F.A. Hocheder; Ann. Chem. 354 244-255 (1907)
- 291) R. Willstätter, E.W. Mayer, E. Hüni; Ann. Chem. 378 82-101 (1910)
- 292) R. Staudinger, L. Ruzicka; Helv. Chim. Acta 7 457 (1924)
- 293) A.R. Todd, F. Bergel, Th. S. Work; Biochem. J. 31 2257 (1937)
- 294) P. Karrer, A. Geiger, H. Rentschler, E. Zbinden, A. Kugler; Helv. Chim. Acta 26 1741-1750 (1943)
- 295) Th. Lennartz; Ber. dtsch. chem. Ges. 76 248-251 (1943)
- 296) O. Hromatka, L. Stenzel; Mh. Chem. 89 54-60 (1958)
- 297) A.J. Sen Gupta, H. Peters; Fette • Seifen • Anstrichmittel 68 (5) 349-360 (1966)
- 298) J.W. Burrell, R.F. Garwood, L.M. Jackman, E. Oskay, B.C.L. Weedon; J.Chem. Soc. (C) 2144-2154 (1966)
- 299) E.H. Ahrens Jr., D.C. Williams, A.R. Battersby; J.C.S. Perkin I 2540-2545 (1977)
- 300) J. Cason, D.W. Graham; Tetrahedron 21 471-483 (1965)
- 301) W.R. Redwood, F.R. Pfeiffer, J.A. Weisbach, T.E. Thompson; Biochim. Biophys. Acta 233 1-6 (1971)
- 302) S.-I. Mizushima, T. Shimanouchi; J. Am. Chem. Soc. 86 3521-3524 (1964)
- 303) S. Blasenbrey, W. Pechhold; Rheol. Acta 6 174 (1967)
- 304) G.L. Gaines Jr.; "Insoluble Monolayer at Liquid-Gas-Interfaces"; Interscience Monographs on Phys. Chem., Vol. 1, pp. 208-280. Interscience, New York 1966

- 305) G. Weitzel, A.-M. Fretzdorff, S. Heller; Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 290 32-47 (1952)
- 306) J.W. de Leeuw, V.A. Correia, P.A. Schenk; Proc. Int. Meet. Adv. Org. Geochem. 993-1004 (1974)
- 307) J.W. de Leeuw, B.R. Simoneit, J.J. Boon, W.I.C. Rijpstra, F. de Lange, J.C.W. v. d. Leeden, V.A. Correia, A.L. Burlingame, P.A. Schenck; Proc. Int. Meet. Adv. Org. Geochem. 61-79 (1974)
- 308) G. Donnay; Arch. Biochem. Biophys. 80 80-85 (1959)
- 309) E.E. Jacobs, A.E. Vatter, A.S. Holt; J. Chem. Phys. 21 2246-2247 (1953)
- 310) E.E. Jacobs, A.E. Vatter, A.S. Holt; Arch. Biochem. Biophys. 53 228-238 (1954)
- 311) A.S. Holt, E.E. Jacobs; Am. J. Botany 41 710 (1954)
- 312) W.D. Bellamy, G.L. Gaines, A.G. Tweet; J. Chem. Phys. 39 2528 (1963)

Lebenslauf

31. 10. 1950	geboren in Passau
1957 - 1962	Besuch der Volksschule in Passau
1962 - 1969	Besuch des Gisela-Gymnasiums Passau-Niedernburg
1969 - 1971	Besuch des Gymnasiums Leopoldinum in Passau
1971	Reifeprüfung
WS 1971/72	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
1975	Diplom-Vorprüfung
1977	Diplom-Hauptprüfung
1977 - 1978	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
1978 - 1983	Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß
1979 - 1983	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität München

